ERGÄNZUNGSBÄNDE

ZUR DRITTEN AUFLAGE DES

HANDBUCHS

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

F. BEILSTEIN.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT,

REDIGIRT VON

PAUL JACOBSON.

SIEBENUNDVIERZIGSTE LIEFERUNG

(ERGÄNZUNGSBAND IV, LIEFERUNG 1).

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

COMMISSIONSVERLAG VON LEOPOLD VOSS IN HAMBURG.

1905.

Benachrichtigung! Die P. T. Abonnenten, welche die Ergänzungsbände als Mitglieder der Deutschen chemischen Gesellschaft beziehen, wollen gefl. bei **Adressen-Veränderungen** über ihre neue Adresse der **Verlagsbuchhandlung Leopold Voss** (Hamburg, Hohe Bleichen 34) genaue Mittheilung machen. Nur hierdurch können Unregelmässigkeiten in der Zustellung der Lieferungen vermieden werden.

Reclamationen beliebe man an die Geschäftsstelle der Deutschen chemischen Gesellschaft (Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4) zu richten.

ERGÄNZUNGSBÄNDE

ZUR DRITTEN AUFLAGE DES

HANDBUCHS

DER

GANISCHEN CHEMIE

VON

F. BEILSTEIN.

VIERTER ERGÄNZUNGSBAND.

ERGÄNZUNGSBÄNDE

ZUR DRITTEN AUFLAGE DES

HANDBUCHS

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

F. BEILSTEIN.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT,

REDIGIRT VON

PAUL JACOBSON.

VIERTER ERGÄNZUNGSBAND,

ENTSPRECHEND DEM VIERTEN BANDE DES HAUPTWERKES.

SCHLUSSTERMIN FÜR DIE
VOLLSTÄNDIGE BERÜCKSICHTIGUNG DER LITTERATUR: 1. JULI 1903.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.
COMMISSIONSVERLAG VON LEOPOLD VOSS IN HAMBURG.
1906.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT.

Specieller Theil.

Aromatische Reihe.

II. Basen mit zwei Atomen Stickstoff.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XXV—XLV.*)

III. Basen mit drei Atomen Stickstoff.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. XLV—L.*)

IV. Basen mit vier Atomen Stickstoff.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. L—LIII.*)

V. Basen mit fünf Atomen Stickstoff.

(Vgl. Inhalt des Hptw. S. LIII—LIV.)

VI. Basen mit sechs Atomen Stickstoff.

(Vgl. Inhalt des Hptw. S. LIV—LV.)

VII. Basen mit sieben u. s. w. Atomen Stickstoff.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. LV.*)

VIII. Azoxyverbindungen.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. LV.*)

IX. Azoderivate.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. LV—LX.*)

Seite

XIII. Proteïnstoffe.

(Vgl. Inhalt des Hptw. S. LXIII—LXV.)

XIV. Aromatische Phosphorverbindungen.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. LXV—LXVI.*)

XV. Aromatische Arsenverbindungen.

(*Vgl. Inhalt des Hptw. S. LXVI.*)

XVI. Aromatische Antimonverbindungen.

XVIII. Aromatische Bor- und Silicium-Verbindungen.

Verzeichniss der vorkommenden Abkürzungen.

I. Verzeichniss der Litteratur-Quellen mit ihren Abkürzungen für das Hauptwerk und die Ergänzungsbände.

(Die für die Ergänzungsbände seit 1. Januar 1897 [s. Vorwort, Ergänzungsband I S. V-VI, VIII-IX] regelmässig und im Original benutzten Zeitschriften sind durch Cursivdruck kenntlich gemacht.)

Abkürzung	Titel	Für den IV. Ergänzungsband vollständig bearbeitet bis
A.	*Liebig's Annalen der Chemie*	**328**, 120
A. ch.	*Annales de chimie et de physique*	[7] **28**, 288
Am.	*American chemical Journal*	**29**, 618
Am. Soc.	*Journal of the American chemical Society*	**25**, 658
A. Pth.	*Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie*	**49**, 368
Ar.	*Archiv der Pharmacie*	**241**, 240
B.	*Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*	**36**, 1954
B. Ph. P.	*Beiträge zur chem. Physiologie und Pathologie*	**4**, 184
Bl.	*Bulletin de la société chimique de Paris*	[3] **29**, 624
Bulet.	Buletinul societații de sciințe din Bucuresci.	
C.	*Chemisches Centralblatt*	**1903** I, 1450
C. r.	*Comptes rendus de l'Académie des sciences*	**136**, 1716
Ch. I.	*Chemische Industrie*	**26**, 300
Ch. Z.	*Chemiker-Zeitung* (*Cöthen*)	**27**, 656
Chem. N.	*Chemical News*	**87**, 812
D.	DINGLER's Polytechnisches Journal.	
D.R.P.	Patentschrift des Deutschen Reiches.	
El. Ch. Z.	*Elektrochemische Zeitschrift*	**10**, 86
Fr.	(*Fresenius'*) *Zeitschrift für analytische Chemie*	**42**, 382
Frdl.	FRIEDLÄNDER's Fortschritte der Theerfarbenfabrication (Berlin, SPRINGER).	
G.	*Gazzetta chimica italiana*	**33** I, 328
Gm.	L. GMELIN's Handbuch der organischen Chemie. 4. Aufl. Band 1—4 (1848—1870) u. Supplementband 1—2 (1867—1868).	
Grh.	GERHARDT, Traité de chimie organique. 4 Bde. (1853—1856).	
H.	(*Hoppe-Seyler's*) *Zeitschrift für physiologische Chemie*	**38**, 584
J.	Jahresbericht der Chemie.	
J. pr.	*Journal für praktische Chemie*	[2] **67**, 584
J. Th.	Jahresbericht der Thierchemie.	
L. V. St.	*Landwirthschaftliche Versuchsstationen*	**58**, 319
M.	*Monatshefte für Chemie*	**24**, 809
P.	POGGENDORFF's Annalen der Physik und Chemie.	
P. C. H.	*Pharmaceutische Centralhalle*	**44**, 406
P. Ch. S.	*Proceedings of the Chemical Society*	**19**, 178
Ph. Ch.	*Zeitschrift für physikalische Chemie*	**44**, 256
R.	*Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*	**22**, 318
R. A. L.	*Atti della reale Accademia dei Lincei* (*Rendiconti*)	[5] **12** I, 575
Soc.	*Journal of the chemical Society of London*	**83**, 725
W.	*Annalen der Physik* (früher WIEDEMANN, z. Zt. DRUDE)	[4] **11**, 872
Z.	Zeitschrift für Chemie.	
Z. a. Ch.	*Zeitschrift für anorganische Chemie*	**35**, 384
Z. Ang.	*Zeitschrift für angewandte Chemie*	**1903**, 640
Z. B.	*Zeitschrift für Biologie*	**45** (N. F. **27**), 120
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie	**9**, 546
Z. Kr.	*Zeitschrift für Krystallographie*	**37**, 666
Ж.	*Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft*	**35**, 440

☛ **Zeittafel der für die chemische Litteratur wichtigsten Journale von 1850—1899 s. Ergänzungsband I, S. 9.**

2. Fernere Abkürzungen.

a. = unsymmetrisch.
B. = Bildung.
conc. = concentrirt.
corr. = corrigirt.
D = Dichte.
D^{16} = Dichte bei 16°.
D^{16}_4 = Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser v. 4°.
Darst. = Darstellung.
Hptw. = Hauptwerk (3. Aufl. von BEILSTEIN's Handbuch der organischen Chemie).
i. D. = im Dampf.
K = Elektrolytische Dissociationsconstante.
Kp = Siedepunkt.
Kp_{740} = Siedepunkt unter einem Drucke von 740 mm.
n (in Verbindung mit Namen) = normal.
n (in Verbindung mit Zahlen) = Brechungscoëfficient.
% = Procent.
%*ig* = procentig.
rac. = racemisch.
s. = symmetrisch.
s. o. = siehe oben.
s. u. = siehe unten.
Schmelzp. = Schmelzpunkt
Spl. = Supplement (Ergänzungsband).
V. = Vorkommen.
v. = benachbart.
verd. = verdünnt.
m = meta.
o = ortho.
p = para.

Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk

(BEILSTEIN's Handbuch der organischen Chemie. III. Auflage. Vier Bände. Hamburg und Leipzig. 1893—1899).

1. Ein „*Stern*“ * vor dem Namen der Verbindung (im Ergänzungsband) bedeutet, dass die Verbindung schon im Hauptwerk an der entsprechenden Stelle beschrieben ist.
2. Die in *Klammern gesetzten, cursiv gedruckten Zahlen* hinter den mit * bezeichneten Verbindungen im Ergänzungsbande geben die Seite an, auf welcher die gleiche Verbindung im entsprechenden Bande des Hauptwerkes zu finden ist.
3. Findet man im Texte eine *geschweifte Klammer*: {..}, so bedeutet dies, dass die an die Klammer sich unmittelbar anschliessenden Angaben nur Ergänzungen zu denjenigen Sätzen des Hauptwerkes sind, welche durch die innerhalb der Klammer aufgeführten Stichworte bezeichnet sind.
4. In den *Seitenüberschriften* findet man in fetter Cursivschrift innerhalb geschweifter Klammern diejenigen Seiten des Hauptwerkes angegeben, zu welchen die auf der betreffenden Seite des Ergänzungsbandes befindlichen Ergänzungen gehören.
5. *Berichtigungen zum Hauptwerk* sind in Cursivschrift gesetzt.

*Stickstoffhaltige Verbindungen *(S. 1—1644).*

Vorschläge zur ***Nomenclatur*** der Stickstoffverbindungen: WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 387.

I. *Basen mit einem Atom Stickstoff *(S. 2—478).*

A. *Basen $C_nH_{2n+1}N$ *(S. 2—47).*

Polymethylenimine $(CH_2)_x>NH$ können aus Lactamen, wie $\begin{matrix} CH_2.CH_2.CO \\ \vdots \\ CH_2.CH_2.NH \end{matrix}$, durch Reduction mit Natrium in Amylalkohol erhalten werden (WALLACH, *A.* **324**, 282).

Bei den **activen Homologen des Piperidins** bewirkt die Einführung von Alkylgruppen an den Stickstoff eine erhebliche Steigerung des specifischen *Drehungsvermögens* (HOHENEMSER, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2520; **34**, 2420).

Zur *Stereochemie* der Alkylpiperidine vgl. auch: MARCUSE, W., *B.* **32**, 2525.

Während bei der Einwirkung von H_2O_2 N-Alkylpiperidinbasen in **N-Alkylpiperidin-N-Oxyde** $CH_2<\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}>N<\begin{matrix} R \\ O \end{matrix}$ übergeben, bleiben N-Acylpiperidine hierbei unverändert (AUERBACH, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2507, 2518).

Zusammenhang zwischen chemischer Constitution und *pharmakologischer Wirkung* bei alkylirten und acylirten Piperidinderivaten: R. u. ED. WOLFFENSTEIN, *B.* **34**, 2408.

Vor I. Dimethylenimin $C_2H_5N = \begin{matrix} CH_2 \\ \vdots \\ CH_2 \end{matrix}>NH$ s. *Vinylamin, Spl. Bd. I, S. 617.*

Vor I. Basen C_3H_7N.

: ***Methyldimethylenimin*** $\begin{matrix} CH_3.CH \\ \vdots \\ CH_2 \end{matrix}>NH$ *vgl. Spl. Bd. I, S. 617.*

: ***Trimethylenimin*** $CH_2<\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}>NH$ *s. Spl. Bd. I, S. 618.*

Oxazolidin $C_3H_7ON = \begin{matrix} CH_2-O \\ \vdots \\ CH_2.NH \end{matrix}>CH_2$. **N-Methyloxazolidin** $C_4H_9ON = \begin{matrix} CH_2 \quad\quad O \\ \vdots \\ CH_2.N(CH_3) \end{matrix}>CH_2$. *B.* Durch 12-stdg. Einwirkung von Formaldehyd auf Methyl-Aethylolamin (Spl. Bd. I, S. 645) in Aether bei Gegenwart von Pottasche. Ausbeute gering (KNORR, MATTHES, *B.* **34**, 3488). — Kp_{735}: 100°. — **Pikrat** $C_4H_9ON.C_6H_3O_7N_3$. Hellgelb. Schmelzpunkt: 152°.

I. Basen C_4H_9N *(S. 2—3).*

: ****Pyrrolidin, Tetramethylenimin*** $\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ \vdots \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}>NH$ *(S. 2—3).* *B.* {Beim Eintragen von .... Natrium .... Succinimid .... (LADENBURG, ...}; vgl. SCHLINCK, *B.* **32**, 951). {Beim Erhitzen von δ-Chlorbutylaminhydrochlorid .... (GABRIEL, ...}; vgl. SCH., *B.* **32**, 947). Durch Reduction von Pyrrolidon (Spl. Bd. I, S. 660) mit Amylalkohol und Natrium in geringer Menge (SCH., *B.* **32**, 952). — Physiologische Wirkung: HILDEBRANDT, *C.* **1901** II, 316; *A.* **322**, 128 Anm.

***N-Methylpyrrolidin** $C_5H_{11}N = C_4H_8>N.CH_3$ (*S. 2—3*). — **Pikrat** $C_5H_{11}N.C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 218° (CIAMICIAN, PICCININI, *B.* **30**, 1791).

N-γ-Brompropylpyrrolidin $C_7H_{14}NBr = C_4H_8N.CH_2.CH_2.CH_2Br$. *B.* Durch 15-stdg. Erhitzen von N-γ-Phenoxypropylpyrrolidin (s. u.) mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° (SCHLINCK, *B.* **32**, 957). — $C_7H_{14}NBr.HBr$. Zerfliessliche Krystallmasse. Bei der Einwirkung von Alkali bildet sich ein rothes Oel, das beim Erhitzen in eine amorphe, in Wasser schwer, in Aether und Benzol sehr wenig und in Alkohol und $CHCl_3$ leicht lösliche Substanz übergeht. — **Pikrat** $C_7H_{14}NBr.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 128°.

N-γ-Phenoxypropylpyrrolidin $C_{13}H_{19}ON = C_4H_8N.CH_2.CH_2.CH_2.O.C_6H_5$. *B.* Durch 3-stdg. Erwärmen von Pyrrolidin mit γ-Chlorpropylphenyläther (Spl. Bd. II, S. 355) (SCH., *B.* **32**, 956). — Oel von widerwärtigem Geruch. Kp: 288,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und verdünnten Säuren, unlöslich in Wasser. — $(C_{13}H_{19}ON.HCl)_2PtCl_4$. Rothgelbe Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 160—161° (unter Zersetzung).

N-Benzylpyrrolidin $C_{11}H_{15}N = C_4H_8N.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Pyrrolidin und Benzylchlorid (SCH., *B.* **32**, 952). — Wasserhelles Oel von unangenehmem Geruch. Löslich in Alkohol und Aether. Erstarrt an der Luft unter Anziehung von Wasser und CO_2. — $C_{11}H_{15}N.HCl$. Rhombische Tafeln aus Salzsäure. Zerfliesslich. — $(C_{11}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$. Gelbrothe Nadeln. Schmelzp.: 156° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in Wasser und Aether, leichter in Alkohol. — $C_{11}H_{15}N.HAuCl_4$. Citronengelbe Prismen. Schmelzp.: 120° (unter Zersetzung). Fast unlöslich in Wasser und Aether. — **Pikrat** $C_{11}H_{15}N.C_6H_3O_7N_3$. Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 128°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

N-Nitrobenzylpyrrolidin $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_4H_8N.CH_2.C_6H_4.NO_2$. a) **o-Nitro-Verbindung.** *B.* Aus Pyrrolidin und o-Nitrobenzylchlorid (Spl. Bd. II, S. 57) in Alkohol (SCH., *B.* **32**, 955). — Gelbliches Oel von aromatischem Geruch und schwach alkalischer Reaction. Nicht unzersetzt destillirbar. — $C_{11}H_{14}O_2N_2.HAuCl_4$. Goldgelbe Prismen und Tafeln. Schmilzt bei ca. 160° unter Aufschäumen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Aether. — **Pikrat** $C_{11}H_{14}O_2N_2.C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln oder rhombische Prismen. Schmilzt bei 152,5° unter Dunkelfärbung. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

b) **p-Nitro-Verbindung.** Hellgelbes Oel von aromatischem Geruch. Nicht unzersetzt destillirbar. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und verdünnten Säuren (SCH., *B.* **32**, 954). — $(C_{11}H_{14}O_2N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Feinkrystallinischer Niederschlag. Schmilzt bei ca. 160° nach vorhergehender Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol. — $C_{11}H_{14}O_2N_2.HAuCl_4$. Prismen. Schmilzt bei 155° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — **Pikrat** $C_{11}H_{14}O_2N_2.C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Prismen. Schmelzp.: 151—153°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

Methylbenzylpyrrolidiniumhydroxyd $C_{12}H_{19}ON = C_4H_8>N(CH_3)(CH_2.C_6H_5).OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus N-Benzylpyrrolidin (s. o.) und CH_3J (SCH., *B.* **32**, 953). — $(C_{12}H_{18}NCl)_2PtCl_4$. Rhombische Tafeln aus Salzsäure. Schmelzp.: 183—184° (unter Zersetzung). — $C_{12}H_{18}NCl.AuCl_3$. Goldgelbe Prismen (aus sehr verdünnter Salzsäure). Schmelzpunkt: 90,5°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — **Pikrat** $C_{12}H_{18}N.C_6H_2O_7N_3$. Citronengelbe Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 119° (unter Dunkelfärbung). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether.

Methylthioharnstoff-Derivat des Pyrrolidins, Methylthiocarbaminylpyrrolidin $C_6H_{12}N_2S = C_4H_8>N.CS.NH.CH_3$. *B.* Aus Pyrrolidin und Methylsenföl (Spl. Bd. I, S. 723) in Benzol- oder Aether-Lösung (SCHLINCK, *B.* **32**, 955). — Nadeln (aus Wasser, Alkohol oder Aether). Schmelzp.: 117°.

Aethylthiocarbaminylpyrrolidin $C_7H_{14}N_2S = C_4H_8N.CS.NH.C_2H_5$. Blättchen oder Tafeln (aus Alkohol oder Wasser). Schmelzp.: 91° (SCH., *B.* **32**, 955).

Allylthiocarbaminylpyrrolidin $C_8H_{14}N_2S = C_4H_8N.CS.NH.C_3H_5$. *B.* Aus Pyrrolidin und Allylsenföl (Spl. Bd. I, S. 725) (SCH., *B.* **32**, 956). — Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). Schmilzt bei 70° nach vorhergehender Sinterung.

Pyrrolidin-Allyl-Pseudothioharnstoff, Propylen-Tetramethylen-Pseudothioharnstoff $C_8H_{14}N_2S$ =

$$\begin{matrix} CH_3.CH.S \\ \vdots \\ CH_2.N \end{matrix} > C.N < \begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ \vdots \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}$$

B. Durch 2-stdg. Erhitzen von Allylthiocarbaminylpyrrolidin (s. o.) mit rauchender Salzsäure auf 100° (SCH., *B.* **32**, 956). — Gelbes Oel von fäcalartigem Geruch und alkalischer Reaction. Kp: 245—250°. Kaum löslich in Wasser. Mischbar mit Alkohol, Aether und verdünnten Säuren. — $(C_8H_{14}N_2S.HCl)_2PtCl_4$. Rothe Säulen aus Wasser, die sich von 182° ab zersetzen und bei 201° aufschäumen. — $C_8H_{14}N_2S.HAuCl_4$. Prismen (aus wenig Wasser). Schmelzp.: 107—108°.

Phenylthioharnstoff-Derivat des Pyrrolidins, Carbanilylpyrrolidin $C_{11}H_{14}N_2S$ $= C_4H_8N.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Pyrrolidin und Phenylsenföl (Spl. Bd. II, S. 193) (Sch., *B.* 32 [illegible]). — Rhombische Tafeln (aus Wasser oder Alkohol). Schmelzp.: 148,5°.

Verbindungen C_4H_9ON. a) *μ*-Methyloxazolidin $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-O}{CH_2.NH}{>}CH.CH_3$. *B.* Entsteht in geringer Menge beim Erwärmen von Aethylolamin (Spl. Bd. I, S. 644) und Acetaldehyd in Aether über Pottasche (Knorr, Matthes, *B.* **34**, 3488). — Bewegliche, stark riechende Flüssigkeit. Kp_{749}: 140—142°. Reagirt alkalisch. Sehr flüchtig mit Aetherdämpfen. Polymerisirt sich beim Aufbewahren zu einem dicken Oel. — Pikrat. Schmilzt unscharf bei 75°. Verwandelt sich leicht in Aethylolamin-Pikrat (Hptw. Bd. I, S. 1170).

N,μ-Dimethyloxazolidin $C_5H_{11}ON = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-O}{CH_2.N(CH_3)}{>}CH.CH_3$. *B.* Aus Methyl-Aethylolamin (Spl. Bd. I, S. 645) und Acetaldehyd in Aether bei Gegenwart von Pottasche (K., M., *B.* 34, 3487). — Stark riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp_{758}: 109°. Leicht flüchtig mit Aetherdampf. Wandelt sich bei längerem Aufbewahren in ein braunes, zähflüssiges Polymerisationsproduct um. — Pikrat $C_5H_{11}ON.C_6H_3O_7N_3$. Dunkelgelber Niederschlag. Schmelzp.: ca. 75°. Geht durch Erwärmen mit Alkohol in Methyl-Aethylolamin-Pikrat (Spl. Bd. I, S. 645) über.

b) Morpholin $NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2}{CH_2.CH_2}>O$ s. *Spl. Bd. I, S. 647.*

2. *Basen $C_5H_{11}N$ (*S. 3—25*).

1. ***Piperidin, Pentamethylenimin*** $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2}{CH_2.CH_2}>NH$ (*S. 3—24*). *B.* Bei der elektrolytischen Oxydation von N-Nitrosopiperidin (S. 5) in schwefelsaurer Lösung, neben anderen Producten (Ahrens, *B.* **31**, 2275). Ueber Bildung von Piperidin durch elektrolytische Reduction von Pyridin s.: Merck, D.R.P. 90308; *Frdl.* **IV**, 1239; D.R.P. 104664; *C.* **1899** II, 982; Pincussohn, *Z. a. Ch.* **14**, 395; Tafel, *Ph. Ch.* **34**, 220. Durch Reduction von 2-Fluorpyridin (Hptw. Bd. IV, S. 113) mit Natrium + Alkohol (O. Fischer, *B.* **32**, 1299). Aus Piperidon (Hptw. Bd. I, S. 1200) durch Reduction mit Natrium + Amylalkohol (Wallach, *A.* **324**, 286). — Kp_{760}: 105,76° (Louguinine, *C. r.* **128**, 367). Kp_{760}: 104,0—104,4°. D^{17}: 0,8619. n_D^{17}: 1,4530. Zähigkeit, kritische Daten: Guye, Mallet, *C.* **1902** I, 1314. Verbrennungswärme in flüssigem Zustande: 826,5 Cal. (const. Druck), in gasförmigem Zustande 834,4 Cal. (Delépine, *C. r.* **126**, 1794). Ueber specifische Wärme und latente Verdampfungswärme vgl.: D.; L., *C. r.* **128**, 366; *C.* **1900** I, 451. Molekulare Siedepunktserhöhung: 28,4° (Werner, *Z. a. Ch.* **15**, 16). Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* 30, 543; Ampola, Rimatori, *G.* **27** I, 42, 62; Bruni, *G.* **28** I, 259. Affinitätsconstante bei verschiedenen Temperaturen: Hantzsch, Sebald, *Ph. Ch.* **30**, 297. Dielektricitätsconstante: R. Ladenburg, *Z. El. Ch.* **7**, 816; Schlundt, *C.* **1902** I, 8. Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: Berthelot, *C. r.* **126**, 781. Piperidin wird von Natrium nicht verändert, seine Benzoyl- und Nitroso-Verbindungen werden jedoch von Natrium, unter theilweiser Rückbildung von Piperidin und Entstehung öliger Substanzen, in *γ*-Dipiperidylderivate übergeführt (Ahrens, *B.* **31**, 2278). Piperidin reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung (Morgan, Micklethwait, *C.* **1903** I, 72). Durch Jod wird es verharzt; unter den Reactionsproducten lässt sich Pyridin nicht nachweisen (Schmidt, *Ar.* **237**, 562). Beim Erhitzen mit Amidosulfonsäure auf 150° bis 200° entsteht eine Piperidin-C-Sulfonsäure (S. 13) (Paal, Hubaleck, *B.* **34**, 1757). Durch Einwirkung von nitrohydroxylaminsaurem Natrium entsteht „Dipiperyltetrazon" (Hptw. Bd. IV, S. 481) (Angeli, Angelico, *R. A. L.* [5] **10** I, 168). Verkettungen mit *α*-Bromfettsäure-Estern und -Bromiden: Bischoff, *B.* **31**, 2839. Piperidin addirt sich leicht an die Ester ungesättigter Säuren (Ruhemann, Browning, *Soc.* **73**, 723). Es vermag sich mit Hydrochinon, Brenzkatechin, Guajakol, o- und p-Nitrophenol, Pyrogallussäure und Dinitro-*α*-naphtol(1,2,4) zu krystallisirenden Verbindungen zu vereinigen (Turner & Co., D.R.P. 88465; *C.* **1898** II, 836). Reagirt lebhaft mit neutralen Kohlensäureestern der Phenole unter Bildung von Piperidin-N-Carbonsäureestern (vgl. S. 11); die Reaction geht indess nicht weiter bis zur Bildung des „Dipiperidylcarbamids" (S. 12) (C. [illegible], [illegible], *C. r.* **125**, 1107). Verhalten gegen Tannin: Oechsner de Coninck, *C. r.* **124**, [illegible] 562. Pharmakologische Wirkung: R. u. Ed. Wolffenstein, *B.* **34**, 2410; [illegible], *C.* **1903** I, 1092. {*Reactionen des Piperidins (*S. 4*): Oechsner, *Bl.* **43**, 177}; *C. r.* 124, 563.

*Salze und Additionsverbindungen (*S. 4*): *Chlorhydrat. Absorbirt in einer Atmosphäre von trockener Salzsäure noch ein zweites Molekül Salzsäure, dessen

Dissociationstension von der Temperatur abhängig ist (Colson, *C. r.* **124**, 504). Wechselseitige Zersetzung von Piperidinchlorhydrat durch NH_3 und von Chlorammonium durch Piperidin: C., *C. r.* **132**, 1563. — $2C_5H_{11}N + ZnCl_2$. Nadeln (Werner, *Z. a. Ch.* **15**, 12). — $2C_5H_{11}N + CdCl_2$. Nadeln (W.). — $3C_5H_{11}N.HCl.TlCl_3$. Säulen (Renz, *B.* **35**, 2770). — $2C_5H_{11}N + PdCl_2$ (Harris, *Am. Soc.* **21**, 946). — $*2C_5H_{11}N + AgCl$. Nadeln: unbeständig (W.). — $(C_5H_{11}N.HCl)_2AgCl$ (Wuth, *B.* **35**, 2420). — *Normales Chloraurat $C_5H_{11}N.HCl.AuCl_3$. *B.* Aus Piperidinchlorhydrat und $HAuCl_4$ in wässeriger Lösung oder durch Uebergiessen des abnormen Salzes (s. u.) mit Wasser (Fenner, Tafel, *B.* **32**, 3220). Vierseitige Blätter aus Alkohol, die von 215° ab sintern und, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, zwischen 218° und 229° unter schwacher Gasentwickelung schmelzen. — Abnormes Chloraurat $(C_5H_{11}N.HCl)_3AuCl_3$. *B.* Aus Piperidinchlorhydrat und $HAuCl_4$ in Alkohol oder durch Einwirkung von salzsaurem Piperidin oder HCl auf die alkoholische Lösung des normalen Salzes (F., T., *B.* **31**, 914, **32**, 3223). Krystallpulver oder körnige Krystalle aus Alkohol; verändert sich oberhalb 178° und schmilzt bei 197°; beim raschen Abkühlen verspritzt die Schmelze unter Entwickelung von HCl. Löslich in 10,36 Thln. Alkohol von 20°. Ist in siedendem Alkohol in normales Salz und Piperidin-Chlorhydrat dissociirt. — Bromhydrat $C_5H_{11}N.HBr$. Oblonge Tafeln des rhombischen Systems. Schmelzp.: 235° (Bischoff, *B.* **31**, 2841). Krystallisirt rhombisch, ohne Anzeichen von Hemiëdrie oder Hemimorphie (Wedekind, Fock, *B.* **32**, 1409). — $(C_5H_{11}N.HBr)_2SeBr_4$. Rothe Krystalle (Lenher, *Am. Soc.* **20**, 577). — $3C_5H_{11}N + CdBr_2$. Nadeln, an der Luft unbeständig (Wer.). — $*2C_5H_{11}N + AgBr$ (Wer.). — $(C_5H_{11}N.HBr)_2AgBr$ (Wu.). — $2C_5H_{11}N + CdJ_2$. Prismatische Nadeln, an der Luft beständig (Wer.). — $*C_5H_{11}N + AgJ$ (Wer.). — $(C_5H_{11}N.HJ)_2AgJ$ (Wu.). — $5C_5H_{11}N + AgNO_3$. Nadeln bei −10°, zerfliesst bei gewöhnlicher Temperatur (Wer.). — $3C_5H_{11}N + CuSO_4$. Blaue, krystallinische Masse (Wer.). — Aminosulfonsaures Piperidin $C_5H_{11}N.SO_3H(NH_2)$. Hygroskopische Blättchen. Schmelzp.: 62° (Paal, Hubaleck). — Monopiperidinphosphat $C_5H_{11}N.H_3PO_4$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (Raikow, Schtarbanow, *Ch. Z.* **25**, 280). — Piperidinsalz der Ueberchromsäure $C_5H_{11}N.HCrO_5$. *B.* Auf Zusatz von ca. 2 g reinem Piperidin zu der ätherischen Ueberchromsäurelösung (Wiede, *B.* **31**, 3143). Krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser; ziemlich beständig in der Kälte. — Piperidin-Oxalessigester $C_5H_{11}N.C_8H_{12}O_5$. Farblose Krystallmasse. Schmelzpunkt: 74°. Wenig beständig. Verwandelt sich schon beim Stehen im Exsiccator in Piperidin-Oxalcitronensäurelactonester (W. Wislicenus, Beckh, *A.* **295**, 357). — Piperidin-Oxalcitronensäurelactonester (vgl. Spl. Bd. I, S. 449, Z. 1 v. o.) $C_5H_{11}N.C_{14}H_{18}O_9$. *B.* Beim Stehen von Piperidinoxalessigester (s. o.) im Exsiccator (W., B., *A.* **295**, 357). Schmelzp.: 93°. — Piperidin-Salz des 1^1-Nitromesitylens (vgl. Spl. Bd. II, S. 62) $C_5H_{11}N + (CH_3)_2C_6H_3.CH_2NO_2$. Krystalle (Konowalow, *Ж.* **32**, 75; *C.* **1900 I**, 1093). — Salz des Diphenylnitromethans (vgl. Spl. Bd. II, S. 110) $C_5H_{11}N + (C_6H_5)_2CHNO_2$ (K.). — Piperidin-o-Nitrophenol (vgl. Spl. Bd. II, S. 376) $C_5H_{11}N + C_6H_4(NO_2).OH$. Orangefarbene Prismen. Schmelzp.: 83—84°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether (Rosenheim, Schidrowitz, *Soc.* **73**, 143). — Piperidin-p-Nitrophenol (vgl. Spl. Bd. II, S. 378) $C_5H_{11}N + C_6H_4(NO_2).OH$. Citronengelbe Rhomboëder. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform (R., Sch., *Soc.* **73**, 143). — Pikrat $C_5H_{11}N.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 145° (theilweise Zersetzung tritt schon bei 112° ein). Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser (R., Sch., *Soc.* **73**, 143). — Piperidin-2,4-Dinitronaphtol(1) (vgl. Spl. Bd. II, S. 505). Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 205°. Leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, schwer in Aether (R., Sch., *Soc.* **73**, 144). — Piperidin-Brenzkatechin $C_5H_{11}N(C_6H_6O_2)_2$. *B.* Durch Vermischen der ätherischen Lösungen (R., Sch., *Soc.* **73**, 140). Farblose, glänzende Tafeln. Schmelzp.: 80—81°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch Säuren und Alkalien zersetzt. Bräunt sich an der Luft. — Piperidin-Guajakol (vgl. Spl. Bd. II, S. 546) $C_5H_{11}N.2C_7H_8O_2$. Farblose Prismen. Schmelzp.: 79—80°. Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol (R., Sch., *Soc.* **73**, 141; Traser & Co., D.R.P. 98465; *C.* **1898 II**, 836). Physiologische Wirkung: Tunnicliffe, *Soc.* **73**, 145. — Piperidin-Hydrochinon $C_5H_{11}N.C_6H_6O_2$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 102—104°. Giebt an der Luft Dipiperylbenzochinon (Hptw. Bd. IV, S. 23) (R., Sch., *Soc.* **73**, 141). — Piperidin-Pyrogallol $C_5H_{11}N.C_6H_6O_3$. Weisse Nadeln. Entwickelt bei 110° Gas und schmilzt bei 171°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Benzol (R., Sch., *Soc.* **73**, 142). — rac.-Usninsaures (vgl. Spl. Bd. II, S. 1203) Piperidin $C_5H_{11}N.C_{18}H_{16}O_7$. Nadeln oder Blätter. Schmelzp.: 191° (Widman, *A.* **310**, 260). — Piperidin-Vanillin (vgl. Spl. Bd. III, S. 72) $C_5H_{11}N + OH.C_6H_3(O.CH_3).COH$. Farblose Krystalle. Schmelzpunkt: 70°. Löslich in Wasser, Alkohol und Benzol (R., Sch., *Soc.* **73**, 142).

S. 4, Z. 4 v. u. statt: „Henry, Privatmittheilung" lies: „Henry, B. 27 Ref., 579".
S. 4, Z. 3 v. u. statt: „Alloxanpiperidindisulfat" lies: „Alloxanpiperidindisulfit".

Verbindung von Piperidin mit Phosphorwasserstoff: SCHENCK, *B.* **36**, 993, 4201.

Piperidin-N-Oxyd $C_5H_{11}ON = C_5H_{10}:NHO$ *s. δ-Aminovaleraldehyd, Hptw. Bd. I, S. 945 und Spl. Bd. I, S. 480—481.*

*1-Chlorpiperidin, **N-Chlorpiperidin** $C_5H_{10}NCl = CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2}{CH_2.CH_2}>NCl$ (*S. 5*). *B.* Bei der Einwirkung unterchloriger Säure auf N-Methylpiperidin (s. u.) (WILLSTÄTTER, IGLAUER, *B.* **33**, 1641). Durch Vermischen von Piperidin mit Alkalihypochloritlösung (DELÉPINE, *C. r.* **126**, 1795). — Farblos. Kp_{20}: 58°. Kp_{80}: 55°. D^0_4: 1,0667. D^{17}_4: 1,0517. Verbrennungswärme: 790,6 Cal. (const. Druck) (D.).

*S. 5, Z. 9 v. o. statt: „B. **19**" lies: „B. **21**".*

3-Chlorpiperidin $C_5H_{10}NCl = CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHCl.CH_2}{CH_2-CH_2}>NH$ *s.* **Hexahydrochlorpyridin,** *Hptw. Bd. IV, S. 112.*

***N-Nitrosopiperidin** $C_5H_{10}ON_2 = C_5H_{10}>N(NO)$ (*S. 5*). *B.* Aus Piperidin und NOCl unter Kühlung (SOLONINA, *Ж* **30**, 449; *C.* **1898** II, 888). — Bei der elektrolytischen Oxydation in schwefelsaurer Lösung entstehen eine Base $C_{10}H_{18}N_2$ (wahrscheinlich ein Diamin der Fettreihe), zwei Aminovaleriansäuren, NH_3 und Piperidin, während die NO-Gruppe als Salpetersäure abgespalten wird (AHRENS, *B.* **31**, 2272).

*S. 5, Z. 20 v. o. statt: „**222**" lies: „**221**".*

***N-Nitropiperidin, Pentamethylennitrimin** $C_5H_{10}O_2N_2 = C_5H_{10}>N(NO_2)$ (*S. 5*). Spec. Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 373.

Piperidin-Sulfonsäuren *s. Hptw. Bd. IV, S. 18 u. Spl. Bd. IV, S. 13—14.*

***Piperidinderivate, welche durch Einführung von Kohlenwasserstoffresten in die Imidgruppe entstehen** (*S. 5—11*). ***N-Methylpiperidin** $C_6H_{13}N = C_5H_{10}>NCH_3$ (*S. 5—6*). Dielektricitätsconstante: R. LADENBURG, *Z. El. Ch.* **7**, 816. H_2O_2 erzeugt N-Methylpiperidinoxyd (s. u.) (MERLING, *B.* **25**, 3123; WERNICK, WOLFFENSTEIN, *B.* **31**, 1553). Bei der Einwirkung von unterchloriger Säure entsteht N-Chlorpiperidin (s. o.) (WILLSTÄTTER, IGLAUER, *B.* **33**, 1641). Reagirt mit Bromcyan unter Bildung von N-Cyanpiperidin (*S.* 12) und Dimethylpiperidiniumbromid (s. u.) (v. BRAUN, *B.* **33**, 2735). Pharmakologische Wirkung: R. u. ED. WOLFFENSTEIN, *B.* **34**, 2410. — Normales Chloraurat $C_6H_{13}N.HCl.AuCl_3$. *B.* Durch Einwirkung von Wasser auf das abnorme Salz (FENNER, TAFEL, *B.* **32**, 3226). — Abnormes Chloraurat $(C_6H_{13}N.HCl)_2AuCl_3$. *B.* Aus salzsaurem N-Methylpiperidin und $HAuCl_4$ in Alkohol (F., T.). Goldgelbe Blättchen, die zwischen 80° und 88° schmelzen. Wird von Wasser in das normale Salz (s. o.) und N-Methylpiperidinchlorhydrat zerlegt.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 6, Z. 3 v. o. als **Oxymethylpiperidin** $C_5H_{10}N.CH_2.OH$ *aufgefasste Verbindung ist als* **N-Methylpiperidin-N-Oxyd** $C_5H_{10}>N(CH_3):O$ *erkannt. Vgl.* WE., WO., *B.* **31**, 1553. Beim 5 stdg. Erhitzen mit conc. Salzsäure entsteht N-Methylpiperidin, (s. o.) neben CH_3Cl; die gleiche Reaction tritt mit grosser Heftigkeit beim Überleiten von Salzsäuregas über die auf 180—230° erhitzte Substanz ein; auch bei der Einwirkung von Reductionsmitteln wird der Sauerstoff leicht, unter Bildung von N-Methylpiperidin, herausgenommen. Das Oxyd — nicht aber dessen Salze — setzt aus KJ Jod in Freiheit (WE., WO., *B.* **31**, 1555).

Wirkliches Oxymethylpiperidin *s.* **Piperidinomethanol,** *Hptw. Bd. IV, S. 21 u. Spl. Bd. IV, S. 17.*

„**Dimethylpiperidin**" $C_7H_{15}N$ (*S. 6*). *Die in dem Artikel des Hptw. enthaltenen Angaben beziehen sich zum Theil auf das sog. „Dimethylpiperidin"* $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$, *zum Theil auf Dimethylpiperidiniumhydroxyd* $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2}{CH_2.CH_2}>N(CH_3)_2.OH$. *Der Artikel ist deshalb hier zu streichen und durch die folgenden beiden Artikel zu ersetzen.*

Dimethylpiperidiniumhydroxyd $C_7H_{17}ON = CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2}{CH_2.CH_2}>N(CH_3)_2.OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus N-Methylpiperidin (s. o.) und CH_3J bei 100° (CAHOURS, *A. ch.* [3] **38**, 91). Wird leichter erhalten durch Digestion von Piperidin mit CH_3J (HOFMANN, *B.* **14**, 660; LADENBURG, *A.* **247**, 56). Das Jodid entsteht ferner, neben Jodessigester, durch Erhitzen von N-Methylpiperidiniumjodidessigester (*S.* 16) auf 175° (WEDEKIND, OECHSLEN, *B.* **35**, 1076). — $(C_7H_{16}NCl)_2.PtCl_4$. Nadeln. Schmelzp.: 209—210° (v. BRAUN, *B.* **33**, 2735). — $C_7H_{16}NCl.AuCl_3$. Nadeln. Schmelzp.: 279° (KOHLER, *Ar.* **240**, 239). $C_7H_{16}NBr$. Schmelzp.: 175—180° (v. B.). $C_7H_{16}NJ$. Prismen. Zersetzt sich bei 234° (W., OE.).

„Dimethylpiperidin“, 5-Dimethylamino-Penten(1) $C_7H_{15}N = CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$. *B.* Man zerlegt Dimethylpiperidinium Chlorid bezw. -Jodid (S. 5) mit Ag_2O und destillirt (H., *B.* **14**, 661; L., MUGDAN, BRZOSTOWICZ, *A.* **279**, 352). Man zerlegt N-Dimethyl-α-Methylpyrrolidiniumjodid (S. 21) mit Ag_2O und destillirt (L., M., B.). Durch Reduction von α-Brommethyl-N-Dimethylpyrrolidinammoniumbromid (S. 21) oder der entsprechenden Jodverbindung (S. 22) (WI., *B.* **33**, 377). — Flüssig. Kp: 118°. $D^{14,0}_4$: 0,7634. n_α: 1,42167 (EYKMAN, *B.* **25**, 3071). Zieht begierig CO_2 an. Das salzsaure Salz zerfällt bei der Destillation in CH_3Cl und N-α-Dimethylpyrrolidin (S. 20). Durch Einwirkung von Brom entsteht α-Brommethyl-N-Dimethylpyrrolidiniumbromid, durch Einwirkung von Jod die analoge Jodverbindung (WI., *B.* **33**, 365). — $C_7H_{15}N.HCl$. Krystallmasse (HJORTDAHL, *A.* **247**, 57). — $(C_7H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Rothe, monokline Krystalle (H.). — $C_7H_{15}N.HCl.AuCl_3$ (H.).

***Dimethylbrompiperidinbromid** $C_7H_{15}NBr_2$ (*S. 6, Z. 31 v. o.*) *ist hier zu streichen, vgl. α-Brommethyl-N-Dimethylpyrrolidinammoniumhydroxyd* (*S. 21*) (WI., *B.* **33**, 366).

***„Dibromdimethylpiperidin“, Dibromamyl-Dimethylamin** $C_7H_{15}NBr_2 = CH_2Br.CHBr.CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$ (*S. 6, Z. 16 v. u.*). *B.* Beim Eintropfen von Brom, in Eisessig gelöst, in eine wässerige Lösung von bromwasserstoffsaurem „Dimethylpiperidin“ (s. o.) (WI., *B.* **33**, 372). — Geht langsam beim Aufbewahren in ätherischer Lösung, schnell beim Eindampfen ätherischer Lösungen, sowie beim gelinden Erwärmen mit Alkohol in α-Brommethyl-N-Dimethylpyrrolidinammoniumbromid (S. 21) über.

***Dimethylpiperidein** $C_7H_{13}N = CH_2.CH.CH_2.CH.CH.N(CH_3)_2$ (?) (*S. 6, Z. 11 v. u.*). *B.* Durch Destillation der wässerigen Lösung des Dimethyl-α-Methylenpyrrolidiniumhydroxyds (S. 49) (WI., *B.* **33**, 374). — Fast unlöslich in Wasser. — *Die im Hptw. angeführten Salze sind zu streichen.*

Dibenzylaminomethylpiperidin $C_5H_{10}N.CH_2.N(CH_2.C_6H_5)_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 21 Z. 2 v. u.*

***N-Aethylpiperidin** $C_7H_{15}N = C_5H_{10}N.C_2H_5$ (*S. 7*). *B.* Das Rohproduct der Einwirkung von Aethyljodid auf Piperidin wird in das Pikrat verwandelt, dieses aus Alkohol umkrystallisirt, mit Kalilauge zerlegt und dann mit Wasserdampf destillirt (BRERETON, EVANS, *Soc.* **71**, 522). — Kp: 128° (E.). Dielektricitätsconstante: R. LADENBURG, *Z. El. Ch.* **7**, 816. Wird von H_2O_2 in N-Aethylpiperidinoxyd (s. u.) übergeführt (WE., WO., *B.* **31**, 1555); ebenso wirkt Aethylhydroperoxyd (BAEYER, VILLIGER, *B.* **34**, 747). — ***Pikrat** $C_7H_{15}N.C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 167,5°. Leicht löslich in Alkohol (B., E.).

N-Aethylpiperidin-Oxyd $C_7H_{15}ON = C_5H_{10}>N(:O).C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von 3%iger H_2O_2-Lösung auf N-Aethylpiperidin (s. o.) bei gewöhnlicher Temperatur (WE., WO., *B.* **31**, 1555). Aus N-Aethylpiperidin und Aethylhydroperoxyd (B., V., *B.* **34**, 748). — Krystalle. Aeusserst hygroskopisch. Reducirt weder FEHLING'sche noch Silber-Lösung. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 220°, sowie beim Ueberleiten von Salzsäuregas über das auf 180—230° erhitzte Oxyd wird N-Aethylpiperidin zurückerhalten, desgleichen bei der Einwirkung von Reductionsmitteln und von salpetriger Säure. Zerfällt beim Erhitzen hauptsächlich in Aethylen und Piperidin-N-Oxyd (vgl. S. 5), nebenher wird auch N-Aethylpiperidin erhalten. Scheidet aus KJ-Lösungen Jod ab. Benzoylchlorid und Benzolsulfochlorid sind ohne Einwirkung. — **Salze** (WE., WO.): $C_7H_{15}ON.HBr$. Nadeln (aus Aceton + Aether). Beginnt oberhalb 55° Brom abzugeben. — $(C_7H_{15}ON)_2.HJ$. Nadeln. Schmelzp.: 95°. Luftbeständig. — $C_7H_{15}ON.HJ$. Zerfliesst an der Luft. — **Pikrat** $C_7H_{15}ON.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 142—144°. In Wasser nicht ganz unlöslich.

N-Chloroäthylpiperidin $C_7H_{14}NCl = C_5H_{10}N.CH_2.CH_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen von N-β-Naphtoxäthylpiperidin (S. 14) mit Salzsäure auf 150° (MARCKWALD, FROBENIUS, *B.* **34**, 3556). — Oel. Mässig löslich in Wasser. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade verwandelt sich die Verbindung in Aethylenpiperidiniumchlorid (S. 8). Verdünnte Schwefelsäure erzeugt bei 160° N-β-Oxäthylpiperidin (S. 14). — $C_7H_{14}NCl.HCl$. Krystalle aus Aceton. Schmelzp.: 208°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_{14}NCl.HCl.AuCl_3$. Schmelzpunkt: 119—120°. — **Pikrat** $C_7H_{14}NCl.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 116—117°.

***N-Propylpiperidin** $C_8H_{17}N = C_5H_{10}N.C_3H_7$ (*S. 7*). *B.* Durch Erhitzen von N-Propylpiperidin-N-oxyd (s. u.) mit rauchender Salzsäure auf 220° oder bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf N-Propylpiperidin-N-oxyd oder durch Einwirkung von Wasser auf N-Propyl-N-Oxypiperidin-N-Sulfonsäureanhydrid (s. u.) (AUERBACH, WO., *B.* **32**, 2512). — $C_8H_{17}N.HCl$. Schmelzp.: 212—213°. Hygroskopisch (A., WO.). — **Platinsalz**. Schmelzpunkt: 179° (A., WO.). — **Pikrat**. Nadeln. Schmelzp.: 121° (A., WO.); 103° (BR., E., *Soc.* **71**, 522).

Anhydrosulfat, N-Propyl-N-Oxypiperidin-N-Sulfonsäureanhydrid $C_8H_{17}O_3NS = C_5H_{10}N.C_3H_7$. *B.* Aus N-Propylpiperidin-N-Oxyd (S. 7) und SO_2 in $CHCl_3$.

O — SO_2

oder wässeriger Lösung (A., Wo., *B.* **32**, 2512). — Weisse Masse. Schmelzp.: 131°. Sehr wenig löslich in Wasser und Aether, leicht in $CHCl_3$, Aceton und Benzol. Zersetzt sich an feuchter Luft unter Bildung von N-Propylpiperidin und Schwefelsäure.

N-Propylpiperidin-N-oxyd $C_8H_{17}ON = C_5H_{10}N(:O).C_3H_7$. *B.* Durch Einwirkung von 3%iger H_2O_2-Lösung auf N-Propylpiperidin (S. 6) (A., Wo., *B.* **32**, 2511). — Krystallinische Masse. Löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether und Ligroin. Hygroskopisch. Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 220—230°, sowie bei der Einwirkung von salpetriger Säure N-Propylpiperidin. Addirt SO_2 zu N-Propyl-N-Oxypiperidin-N-Sulfonsäureanhydrid (s. o.). Zerfällt beim Erhitzen in Propylen und Piperidin-N-oxyd (vgl. S. 5). — **Pikrat** $C_8H_{17}ON.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 105°.

Aethylpropylpiperidiniumjodid $C_{10}H_{22}NJ = C_5H_{10}>N(C_2H_5)(C_3H_7)J$. *B.* Das gleiche Product entsteht aus N-Aethylpiperidin (S. 6) und Propyljodid, sowie aus N-Propylpiperidin (S. 6) und Aethyljodid (Br. E., *Soc.* **71**, 522). — Gemisch rechter und linker enantiomorpher, farbloser, dreieckiger Tafeln. Schmelzp.: 276,5°. Die Enantiomorphie ist rein krystallographischer Natur. Die Lösungen der rechten und linken Modificationen sind optisch inactiv.

***N-Isopropylpiperidin** $C_8H_{17}N = C_5H_{10}N.C_3H_7$ (*S.* 7). Dielektricitätsconstante: B. Ladenburg, *Z. El. Ch.* **7**, 816.

ε-Piperidinoamylamin $C_{10}H_{22}N_2 = C_5H_{10}>N.(CH_2)_5.NH_2$. *B.* Das durch mehrstündiges Erhitzen von 7,4 g ε-Bromamylphtalimid mit 2,1 g Piperidin auf 100° entstehende Product wird mittels Bromwasserstoffsäure zerlegt (Manasse, *B.* **35**, 1370). — Flüssig. Kp_{745}: 238—239°. — $C_{10}H_{22}N_2.H_2PtCl_6$. Goldgelbe Nadeln aus Alkohol. Zersetzt sich bei 22[illegible]°.

***N-Isoamylpiperidin** $C_{10}H_{21}N = C_5H_{10}N.C_5H_{11}$ (*S.* 8). *B.* Aus N-Isoamylpiperidinoxyd (s. u.) durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 178° oder 5-stdg. Kochen mit Jodwasserstoffsäure, sowie durch trockene Destillation (A., Wo., *B.* **32**, 2514). — **Goldsalz.** Schmelzp.: 128°. — **Pikrat.** Schmelzp.: 133°.

Anhydrosulfat, N-Isoamyl-N-Oxypiperidin-N-Sulfonsäureanhydrid $C_{10}H_{21}O_3NS = C_5H_{10}N\overset{\frown}{(O\ SO_2)}C_5H_{11}$. *B.* Durch Einleiten von SO_2 in die wässerige Lösung von N-Isoamylpiperidinoxyd (s. u.), neben schwefelsaurem N-Isoamylpiperidin (A., Wo., *B.* **32**, 2515). — Krystalle. Schmelzp.: 141°. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Aceton, $CHCl_3$ und Benzol. Geht beim Liegen an feuchter Luft in N-Isoamylpiperidinsulfat über.

N-Isoamylpiperidin-N-oxyd $C_{10}H_{21}ON = C_5H_{10}N(:O).C_5H_{11}$. *B.* Durch Einwirkung von H_2O_2 auf N-Isoamylpiperidin (s. o.) (A., Wo., *B.* **32**, 2514). — Wird von conc. Salzsäure bei 170°, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure, sowie durch trockene Destillation in N-Isoamylpiperidin umgewandelt. — $C_{10}H_{21}ON.HCl + H_2O$. Verwittert über Schwefelsäure. Schmilzt wasserfrei bei 102°. — $C_{10}H_{21}ON.HJ$. Schmelzp.: 86°. — **Pikrat** $C_{10}H_{21}ON.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 112°.

Das im Hptw. Bd. IV, S. 8, Z. 31 v. o. aufgeführte **Amylennitrolpiperidid** *ist hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. IV, S. 22, Z. 11 v. u. und Spl. Bd. IV. S. 19.*

***N-Allylpiperidin** $C_8H_{15}N = C_5H_{10}N.C_3H_5$ (*S.* 8). *Darst.* Aus 15 g Piperidin und 10 g Allylbromid in Benzollösung auf dem Wasserbade (Menschutkin, *Ж.* **31**, 48; *C.* **1899 I**, 1065; vgl. Wedekind, *B.* **35**, 182 Anm.) — Kp: 151—152°. $D^{15.5}$: 0,8445. — $(C_8H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkelorangegefärbte Prismen. — **Chloroaurat.** Zähe, nur in heissem Wasser lösliche Masse.

Piperidinocyclopenten $C_{10}H_{17}N = C_5H_{10}N.C_5H_7$. *B.* Durch langsames Eintragen von 20 g Chlorcyclopenten (Spl. Bd. I, S. 40) in 33 g Piperidin bei —5° (Noeldechen, *B.* **33**, 3353). — Gelbes Oel. Kp_{24}: 94—96°. Kp_{760}: 206—207°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Riecht piperidinartig. Zieht aus der Luft CO_2 an. — **Chlorhydrat.** Krystalle (aus Alkohol + Aether). Zersetzt sich bei 150°. Sehr hygroskopisch.

***Pikrylpiperidin, N-2,4,6-Trinitrophenylpiperidin** $C_{11}H_{12}O_6N_4 = (NO_2)_3C_6H_2.N<C_5H_{10}$ (*S.* 9). *B.* Durch 1-stdg. Kochen von Pikrylchlorid (Spl. Bd. II, S. 51) mit Piperidin in Alkohol (Wedekind, *B.* **33**, 430). — Hellgelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 104—106°.

***N-Benzylpiperidin** $C_{12}H_{17}N = C_5H_{10}>N.CH_2.C_6H_5$ (*S.* 9). *B.* Durch elektrolytische Reduction von Benzoylpiperidin (S. 13) in schwefelsaurer Lösung (Baillie, Tafel, *B.* **32**, 74). Durch 4-stdg. Erhitzen von N-Benzylpiperidinoxyd (S. 8) mit Salzsäure auf 160° (Auerbach, Wolffenstein, *B.* **32**, 2517). — Kp: 245°. — *$(C_{12}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Schmelzpunkt: 191—193°.

Anhydrosulfat, N-Benzyl-N-Oxypiperidin-N-Sulfonsäureanhydrid $C_{12}H_{17}O_3NS = C_5H_{10}N.CH_2.C_6H_5$ (mit O—SO_2-Brücke am N). *B.* Durch Einleiten von SO_2 in wässerige N-Benzylpiperidinoxydlösungen (s. u.) (A., Wo., *B.* **32**, 2517). — Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 131—132°. Geht durch Erhitzen auf 100° unter Aufnahme von Wasser in saures schwefelsaures N-Benzylpiperidin über.

N-Benzylpiperidin-N-oxyd $C_{12}H_{17}ON = C_5H_{10}N(:O).CH_2.C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von H_2O_2 auf N-Benzylpiperidin (s. o.) (A., Wo., *B.* **32**, 2517). — Sternförmige Nadeln (aus Aceton + Aether), die ½ Mol.-Gew. H_2O enthalten. Schmelzp.: 148°. — Pikrat $C_{12}H_{17}ON.C_6H_3O_7N_3$. Kryställchen. Schmelzp.: 128°.

Der im Hptw. Bd. IV, S. 9, Z. 29—24 v. u. enthaltene Artikel **Methylbenzylpiperidin** *ist zu streichen und durch die folgenden beiden Artikel zu ersetzen.*

Methylbenzylpiperidiniumjodid $C_{13}H_{20}NJ = CH_2<{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}>N(CH_3)(C_7H_7)J$. *B.* Aus N-Benzylpiperidin (S. 7) und CH_3J (Schotten, *B.* **15**, 423). — Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 145°. Entwickelt in höherer Temperatur Benzyljodid. Das aus dem Jodid mit Ag_2O abgeschiedene Methylbenzylpiperidiniumhydroxyd zerfällt bei der Destillation in Wasser und „Methylbenzylpiperidin" s. u.).

„Methylbenzylpiperidin", 5-Methylbenzylaminopenten(1) $C_{13}H_{19}N = CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3)(C_7H_7)$. *B.* Aus dem Methylbenzylpiperidiniumhydroxyd (vgl. oben) durch Zersetzung bei der Destillation (Sch., *B.* **15**, 424). — Siedep.: 245°. — $(C_{13}H_{19}N.HCl)_2PtCl_4$. Krystalle.

S. 9, Z. 23 v. u. Die Structurformel muss lauten: „$C_5H_9.N(C_7H_7)(CH_3).CH_2J$".
*S. 9, Z. 22 v. u. statt: „B. **14**" lies: „B. **15**".*
S. 9, Z. 22 v. u. Die Angabe: „Schmelzp.: 145°" ist zu streichen.

N-Allylbenzylpiperidiniumbromid $C_{15}H_{22}NBr = C_5H_{10}>N(CH_2.C_6H_5)(C_3H_5).Br$. *B.* Aus N-Benzylpiperidin (S. 7) und Allylbromid (Spl. Bd. I, S. 50) (We., *B.* **35**, 182). — Prismen (aus Aceton-Alkohol oder Alkohol-Aether). Zersetzt sich bei 161°.

Methylendiperidin *s. Hptw. Bd. IV, S. 22 u. Spl. Bd. IV, S. 18.*

Aethylenpiperidiniumchlorid $C_7H_{14}NCl = C_5H_{10}>NCl<{CH_2 \atop CH_2}$. *B.* Beim Erhitzen von N-Chloräthylpiperidin (S. 6) auf dem Wasserbade (Marckwald, Frobenius, *B.* **34**, 3557). — Weisse Krystalle. Wird von verdünnter Salzsäure nicht verändert. Conc. Salzsäure erzeugt das Chlorhydrat des Chloräthylpiperidins. — $(C_7H_{14}NCl)_2.PtCl_4$. — $C_7H_{14}NCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 273—274° (unter Zersetzung).

***N,N-Aethylendipiperidin, α,β-Dipiperidinoäthan** $C_{12}H_{24}N_2 = (C_5H_{10}>N.)_2C_2H_4$ (*S. 10, Z. 31 v. o.*). Kp_{760}: 261°. D^0: 0,9364 (André, *C. r.* **126**, 1797). Liefert beim Erwärmen mit CH_3J in Methylalkohol, neben dem Monojodmethylat $C_{12}H_{24}N_2.CH_3J$ (in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle; Schmelzp.: 155,5°) das Dijodmethylat (Aschan, *B.* **32**, 993; vgl. dazu Wedekind, *B.* **36**, 1164).

Hydrat $(C_5H_{10}N)_2C_2H_4 + 3H_2O$. Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen (André).

Bis-Jodjodmethylat $C_{14}H_{28}N_2J_4 = [C_5H_{10}N(CH_2J)(J).CH_2—]_2$. *B.* Aus Aethylendiperidin und Methylenjodid (Spl. Bd. I, S. 53) (Scholtz, *B.* **35**, 3051). — Gelbe rhombische Blättchen (aus Alkohol) von jodoformähnlichem Geruch. Schmelzp.: 182°. Unlöslich in Aether.

Diäthylendipiperidiniumjodid $C_{14}H_{28}N_2J_2 = C_5H_{10}\overset{}{\underset{J}{N}}<{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}>\underset{J}{N}C_5H_{10}$. *B.* Aus N,N-Aethylendipiperidin (s. o.) und Aethylenjodid (Hptw. Bd. I, S. 190—191) Aschan, *B.* **32**, 991). — Bräunliche Blätter aus Wasser. Schmelzp.: 295°.

N,N-Propylendipiperidin $C_{13}H_{26}N_2 = C_5H_{10}N.CH(CH_3).CH_2.NC_5H_{10}$. *B.* Aus Piperidin und 1,2-Dichlor- oder 1,2-Dibrom-Propan (Spl. Bd. I, S. 31, 43) (André, *C. r.* **126**, 1798; Aschan, *B.* **32**, 991). — Kp: 265—266° (As.). Kp_{745}: 268—269°. D^{16}: 0,9225 (As.). Giebt bei Einwirkung von Wasser ein krystallinisches Hydrat. Liefert mit Aethylenbromid das quaternäre Bromid $C_5H_{10}\underset{Br}{N}<{CH(CH_3).CH_2 \atop CH_2 \quad CH_2}>\underset{Br}{N}C_5H_{10}$, welches verschieden ist von dem Additionsproduct zwischen N,N-Aethylendipiperidin und 1,2-Dibrompropan (As.).

***N,N-Trimethylendipiperidin** $C_{13}H_{26}N_2 = C_5H_{10}N.CH_2.CH_2.CH_2.C_5H_{10}N$ (*S. 10, Z. 17 v. u.*). *Darst.* Aus Trimethylenbromid (Spl. Bd. I, S. 43) (1 Mol.-Gew.) und Pipe-

KOH (An., C. r. 126, 1798). — Kp_{764}: 278—279°.

Leicht zersetzliche Krystalle.

$C_5H_{10}N(CH_2J)(J).CH_2 \cdot CH_3$. Gelbe, jodoform- Schmelzp.: 195—196° (Sch., B. 35, 3052).

yl-Propan $C_{17}H_{33}O_2N_3 = (CH_3)_2CH.CH_2.C(NO_2)(CH_2$. utan (Spl. Bd. I, S. 65) und Piperidinomethanol Weisse Krystalle. Schmelzp.: 40°.

und **Furfurolpiperidin** $C_4H_3O.CH(NC_5H_{10})_2$

des Piperidins (S. 11). **8-Piperidinokaffeïn** $N < C_5H_{10}$. B. Durch 4—6-stdg. Erhitzen von mit Piperidin auf 130—180° (Einhorn, Baumeister, verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 142°. Unlöslich in verdünnter Salzsäure.

durch Einführung von Säureradicalen in (S. 11—17) *Piperidosäuren s. S. 15—17.*

$C_5H_{10} > N.SO_3H$ *s. S. 13.*

s. Hptw. Bd. IV, S. 21.

$C_5H_{10} > N.PCl_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 5.*

phosphin $C_7H_{15}ONClP = C_5H_{10} > N.P(Cl)(O.C_2H_5)$. B. auf eine ätherische Lösung vom Chlorid der äthyl- I, S 124) (Michaelis, Mottek, A. 326, 157). — Farblose

phosphin $C_{12}H_{25}ON_2P = (C_5H_{10} > N)_2P.O.C_2H_5$. Kp_{27}: 152°

$ON_2JP = (C_5H_{10} > N)_2P(CH_3)(J)(O.C_2H_5)$. Weisse Nadeln. unlöslich in Aether (M.). Durch Silberoxyd entsteht das des Methylphosphinsäureesters (S. 13).

hosphin, Dichlorid des Orthophosphorsäure-Mono- $C_5H_{10} > N.POCl_2$. B. Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. salz- Gew. $POCl_3$ (Ausbeute: etwa 80%) (Michaelis, Kahnemann, ge Flüssigkeit von pfefferminzartigem Geruch. D^{15}: 1,323.

Orthophosphorsäure-Monopiperidids $C_{17}H_{20}O_3NP$ = Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Piperidin auf 1 Mol.-Gew. (Hptw. Bd. II, S. 660) in Aether (M., K., A. 326, 187). — Löslich in Alkohol und Aether.

oxäthylester-Diäthylamid-Piperidid $C_{11}H_{25}O_2N_2P$ = B. Bei Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Piperidin auf eine Diäthylamin-N-Oxäthyloxychlorphosphin $(C_2H_5)_2N.PO$ 326, 195). — Aromatisch riechende Flüssigkeit.

ridid-Di-o-toluid $C_{19}H_{26}ON_3P = C_5H_{10} > N.PO(NH$. Schmelzp.: 173° (M., K., A. 326, 187).

sphin, Dichlorid des Thiophosphorsäure-Mono- $N.PSCl_2$. B. Aus Piperidin und $PSCl_3$ in kaltem A. 326, 213). Beim Erhitzen von Piperidin-Chlor- Oel. Kp_{21}: 148—149°. D^{15}: 1,3092. Wird von conc.

rsäure-Monopiperidids $C_9H_{20}O_2NPS = C_5H_{10} > N$. 138°. D^{16}: 1,0433 (M., St., A. 326, 214).

-Monopiperidids $C_{17}H_{22}N_3PS = C_5H_{10} > N.PS$ 139° (M., St., A. 326, 215).

Chlorid des Orthophosphorsäure-Diperi- B. Bei Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Pipe- Piperidin-N-Oxychlorphosphins (s. o.) (M., K., Masse. Kp_{19}: 184°.

re-Diperidids $C_{12}H_{25}O_2N_2P = (C_5H_{10} > N)_2$. phosphin (s. o.) durch H_2O_2 (M., A. 326, 166).

Aus Diperidin-N-Oxychlorphosphin (S. 9) durch $NaO.C_2H_5$ (M., K., *A.* **326**, 196). Durch Einwirkung von 4 Mol.-Gew. Piperidin auf Aethylphosphorsäurechlorid (Hptw. Bd. I, S. 340) (M., v. ABEND, *A.* **326**, 196). — Flüssig. Kp_{10}: 160—165°. Kp_{24}: 188—192°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Phenylester $C_{16}H_{25}O_2N_2P = (C_5H_{10}>N)_2PO.O.C_6H_5$. Flüssig. Kp_{10}: 215—216° (M., K., *A.* **326**, 197).

Anilid des Orthophosphorsäure-Dipiperidids $C_{16}H_{26}ON_3P = (C_5H_{10}>N)_2PO.NH.C_6H_5$. Hexagonale Prismen. Schmelzp.: 159° (M., K., *A.* **326**, 197).

p-Bromanilid $C_{16}H_{25}ON_3BrP = (C_5H_{10}>N)_2PO.NH.C_6H_4Br$. Nadeln. Schmelzp.: 169° (M., SILBERSTEIN, *A.* **326**, 233).

o, p-Dibromanilid $C_{16}H_{24}ON_3Br_2P = (C_5H_{10}>N)_2PO.NH.C_6H_3Br_2$. Schmelzp.: 186° (M., ASCHNER, *A.* **326**, 236).

Methylanilid $C_{17}H_{28}ON_3P = (C_5H_{10}>N)_2PO.N(CH_3).C_6H_5$. Schmelzp.: 86° (M., DANZIGER, *A.* **326**, 255).

o-Toluid $C_{17}H_{28}ON_3P = (C_5H_{10}>N)_2PO.NH.C_6H_4.CH_3$. Schmelzp.: 146° (M., K., *A.* **326**, 197).

Diperidin-N-Sulfochlorphosphin, Chlorid des Thiophosphorsäure-Dipiperidids $C_{10}H_{20}N_2ClSP = (C_5H_{10}>N)_2PSCl$. *B.* Aus Piperidin-N-Sulfochlorphosphin (S. 9) und Piperidin in Aether (M., ST., *A.* **326**, 217). — Rhombische Säulen. Schmelzp.: 98°. Wird von heisser, verdünnter Salzsäure zersetzt.

Aethylester des Thiophosphorsäure-Dipiperidids $C_{12}H_{25}ON_2SP = (C_5H_{10}>N)_2PS.O.C_2H_5$. Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{16}: 191° (M., ST., *A.* **326**, 217). Kp_{20}: 198—210° (M., *A.* **326**, 166). D^{16}: 1,0633.

Phenylester $C_{16}H_{25}ON_2SP = (C_5H_{10}>N)_2PS.O.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 108° (M., ST., *A.* **326**, 217).

Aethylamid $C_{12}H_{26}N_3SP = (C_5H_{10}>N)_2PS.NH.C_2H_5$. Schmelzp.: 95° (M., MENTZEL, MÜLLER, *A.* **326**, 208).

Isobutylamid $C_{14}H_{30}N_3SP = (C_5H_{10}>N)_2PS.NH.C_4H_9$. Schmelzp.: 106° (MI., ME., MÜ., *A.* **326**, 205).

Anilid $C_{16}H_{26}N_3SP = (C_5H_{10}>N)_2PS.NH.C_6H_5$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 112° (MI., ST., *A.* **326**, 217).

***Tripiperidin-N-Phosphinoxyd** $C_{15}H_{30}ON_3P = (C_5H_{10}>N)_3PO$ (*S. 11*). Die im Artikel des Hauptwerks enthaltenen Angaben über das Chlorhydrat und das Chlorplatinat sind zu streichen (MI., *A.* **326**, 200).

S. 11, Z. 11 v. u. statt: „$C_{22}H_{30}N_2PO$“ lies: „$C_{22}H_{30}N_3PO$“.

***Tripiperidin-N-Phosphinsulfid** $C_{15}H_{30}N_3SP = (C_5H_{10}>N)_3PS$ (*S. 11*). Das Product aus Triperidin-N-Phosphin (Hptw. Bd. IV, S. 11) und Schwefel bildet monokline, das Product aus Piperidin und $PSCl_3$ bildet trikline Krystalle (MI., ST., *A.* **326**, 218).

***N-Formylpiperidin** $C_6H_{11}ON = C_5H_{10}>N.CHO$ (*S. 12*). *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von Piperidin mit Ameisensäureäthylester auf 150° (AUERBACH, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2518). Reducirt Kupfer- oder Silber-Salze nicht. Pharmakologische Wirkung: R. und ED. WOLFFENSTEIN, *B.* **34**, 2410.

***N-Acetylpiperidin** $C_7H_{13}ON = C_5H_{10}N.CO.CH_3$ (*S. 12*). *B.* Durch Erhitzen gleicher Mengen Piperidin und Essigester auf 200° (A., W., *B.* **32**, 2519). Beim Erhitzen von Piperidin mit Acetylurethan (Spl. Bd. I, S. 714) in alkoholischer Lösung auf 150° bis 155° (YOUNG, CLARK, *Soc.* **73**, 366). — Oel. Kp_{760}: 223—224°.

N-Propionylpiperidin $C_8H_{15}ON = C_5H_{10}N.CO.C_2H_5$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von Piperidin mit Propionsäureäthylester (Spl. Bd. I, S. 150) auf 250° (A., W., *B.* **32**, 2519). — Flüssig. Kp: 230°. Sehr leicht löslich in Wasser und Aether.

α-Brompropionylpiperidin $C_8H_{14}ONBr = C_5H_{10}N.CO.CH(CH_3)Br$. *B.* Aus α-Brompropionylbromid (Spl. Bd. I, S. 174) und Piperidin in ätherischer Lösung (BISCHOFF, *B.* **31**, 2845). — Farblosen Krystalle. Schmelzp.: 30°. Kp_{10}: 150—152°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Ligroïn.

α-Brombutyrylpiperidin $C_9H_{16}ONBr = C_5H_{10}N.CO.CH(C_2H_5)Br$. Farblose, prismatische Krystalle. Schmelzp.: 125—130°. Kp_{25}: 144—146° (B., *B.* **31**, 2846).

α-Bromisobutyrylpiperidin $C_9H_{16}ONBr = C_5H_{10}N.CO.CBr(CH_3)_2$. Farblose Krystalle. Schmelzp.: 121,5—122,5°. Kp_{25}: 147—150°. Sehr hygroskopisch (B., *B.* **31**, 2846).

N-Isovalerylpiperidin $C_{10}H_{19}ON = C_5H_{10}N.CO.C_4H_9$. Kp: 248°. Unlöslich in Wasser (A., W., *B.* **32**, 2519). Ist pharmakologisch nahezu unwirksam (R. u. ED. WOLFFENSTEIN, *B.* **34**, 2410).

α-Bromisovalerylpiperidin $C_{10}H_{18}ONBr = C_5H_{10}N.CO.CHBr.CH(CH_3)_2$. Farblose, glänzende Krystalle. Schmelzp.: 65° (B., *B.* **31**, 2847).

Piperidin-N-Carbonsäure, Pentamethylencarbamidsäure $C_6H_{11}O_2N = C_5H_{10}>N.CO_2H$. Die Ester dieser Säure („Piperidinurethane") entstehen durch Einwirkung der äquimolekularen Menge Piperidin auf neutrale Kohlensäureester. Bei Verwendung von gemischten Kohlensäureestern der Alkohole und Phenole entsteht stets das aliphatische Urethan unter Austritt des aromatischen Restes (Cazeneuve, *Bl.* [3] **25**, 632).

***Aethylester, „Piperylurethan"** $C_8H_{15}O_2N = C_5H_{10}N.CO_2.C_2H_5$ (*S. 13, Z. 1 v. o.*). $Kp_{[illegible]}$: 10[illegible]° (Bouveault, Bongert, *C. r.* **133**, 104).

S. 13, Z. 24 v. o. statt: „$C_6H_{12}BrNO_2$" lies: „$C_6H_{12}BrN_2O_5$".

Phenylester $C_{12}H_{15}O_2N = C_5H_{10}N.CO_2.C_6H_5$. *B.* Durch Zusammenbringen von 21,4 g Diphenylcarbonat (Spl. Bd. II, S. 361) und 17 g Piperidin (C., Moreau, *C. r.* **125**, 1107). — Cubische Tafeln. Schmelzp.: 80°. Kp: 300—301°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure entsteht Piperidinsulfat und p-Phenolsulfonsäure.

o-Chlorphenylester $C_{12}H_{14}O_2NCl = C_5H_{10}N.CO.O^1.C_6H_4Cl^2$. *B.* Aus Piperidin (2 Mol.-Gew.) und Bis-o-Chlorphenylcarbonat (1 Mol.-Gew.) (Spl. Bd. II, S. 369) (de la Roche, *Bl.* [3] **27**, 451). — Farblose Oktaëder (aus Alkohol). Schmelzp.: 119°. Kp_{275}: 148—[illegible]°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

p-Chlorphenylester $C_{12}H_{14}O_2NCl = C_5H_{10}N.CO.O^1.C_6H_4Cl^4$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 65°. Kp_{22}: 218—219°. Kp: ca. 284—285° (unter Zersetzung). Löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether (de la R., *Bl.* [3] **27**, 451).

Pentachlorphenylester $C_{12}H_{10}O_2NCl_5 = C_5H_{10}N.CO.O.C_6Cl_5$. Weisse Krystalle (aus siedendem Benzol). Schmelzp.: 123°. Kp_{11}: 259°. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich in Benzol (de la R., *Bl.* [3] **27**, 452).

o-Kresolester $C_{13}H_{17}O_2N = C_5H_{10}N.CO.O^1.C_6H_4(CH_3)^2$. Weisse Prismen. Schmelzpunkt: 32°. Kp_{17}: 193°. Kp: 310° (unter Zersetzung). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (de la R., *Bl.* [3] **27**, 452).

m-Kresolester $C_{13}H_{17}O_2N = C_5H_{10}N.CO.O^1.C_6H_4(CH_3)^3$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 64°. $Kp_{10,7}$: 195°. Löslich in Alkohol und Aether (de la R., *Bl.* [3] **27**, 452).

p-Kresolester $C_{13}H_{17}O_2N = C_5H_{10}N.CO.O^1.C_6H_4(CH_3)^4$. Weisse Nadeln. Schmelzpunkt: 55°. Kp_{16}: 201°. Kp: 320° (unter geringer Zersetzung) (de la R., *Bl.* [3] **27**, 453).

Thymolester $C_{16}H_{23}O_2N = C_5H_{10}N.CO.O.C_6H_3(CH_3).CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Piperidin (2 Mol.-Gew.) und Dithymylcarbonat (1 Mol.-Gew.) (Hptw. Bd. II, S. 771) (de la R., *Bl.* [3] **27**, 453). — Gelbe, nicht krystallisirende Flüssigkeit, die im Vacuum bei 204—206° siedet.

β-Naphtolester $C_{16}H_{17}O_2N = C_5H_{10}N.CO_2.C_{10}H_7$. Nadeln. Schmelzp.: 107° (C., M., *C. r.* **125**, 1108).

Saurer Brenzkatechinester $C_{12}H_{15}O_3N = C_5H_{10}N.CO.O.C_6H_4.OH$. *B.* Aus Brenzkatechincarbonat (Spl. Bd. II, S. 549) und Piperidin (Einhorn, *A.* **300**, 147; D.R.P. 92585; *Frdl.* IV, 1110). — Nadeln. Schmelzp.: 121°. Riecht pfefferminzartig.

Guajakolester $C_{13}H_{17}O_3N = C_5H_{10}N.CO_2.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Aus Guajakolcarbonat (Spl. Bd. II, S. 550) und Piperidin (C., M., *C. r.* **125**, 1108). — Weisse Prismen. Schmelzpunkt: 44°. Kp: gegen 330°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol.

Saurer Resorcinester, Resorcinkohlensäurepiperidid $C_{12}H_{15}O_3N = C_5H_{10}N.CO.O.C_6H_4.OH$. *B.* Neben Resorcindikohlensäuredipiperidid (s. u.) aus Resorcincarbonat (3,4 Thln.) (Spl. Bd. II, S. 566) und Piperidin (2,1 Thln.); die Trennung geschieht mittels verdünnter Natronlauge (E., *A.* **300**, 153). — Farblose Prismen aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 107°. Löslich in Alkalien.

Neutraler Resorcinester, Resorcinkohlensäuredipiperidid $C_{18}H_{24}O_4N_2 = C_6H_4(O.CO.NC_5H_{10})_2$. *B.* Neben Resorcinkohlensäurepiperidid (s. o.) aus Resorcincarbonat und Piperidin (E., *A.* **300**, 153). — Tafeln (aus Aether und einigen Tropfen Alkohol). Schmelzp.: 122°. Unlöslich in Alkalien.

Saurer Hydrochinonester, Hydrochinonkohlensäurepiperidid $C_{12}H_{15}O_3N = C_5H_{10}N.CO.O.C_6H_4.OH$. *B.* Aus Hydrochinoncarbonat (Spl. Bd. II, S. 572) mit Piperidin in Benzollösung neben einem in Alkalilauge unlöslichen Körper (Schmelzp.: 235°), der wahrscheinlich das Dipiperidid ist (E., *A.* **300**, 155). — Krystallwarzen (aus Alkohol oder Aether und wenigen Tropfen Essigäther). Schmelzp.: 270°. Löslich in Alkalilauge, durch Salzsäure wieder ausfällbar.

Eugenolester $C_{16}H_{21}O_3N = C_5H_{10}N.CO.O.C_6H_3(O.CH_3).CH_2.CH:CH_2$. Weisse Plättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 93,5—94°. Kp_{18}: 239° (de la R., *Bl.* [3] **27**, 453).

***Amid der Piperidin-N-Carbonsäure, Pentamethylenharnstoff, „Piperidinharnstoff"** $C_6H_{12}ON_2 = C_5H_{10}N.CO.NH_2$ (*S. 13, Z. 29 v. o.*). *B.* Beim Erhitzen von Piperidin mit Acetylurethan in alkoholischer Lösung auf 150—155° (theils frei, theils als Acetylderivat) (Young, Clarke, *Soc.* **73**, 366). — Tafeln. Schmelzp.: 105—107°. — Das

Acetylderivat bildet Nadeln aus Petroläther, schmilzt bei 107,5—109° und is [illegible]

*a-Phenyl-b-Pentamethylenharnstoff. „Piperidinphenylharnstoff" $C_{12}H_{16}O$[illegible] = [illegible] B. [illegible] Carbanilsäurephenylester [illegible] Piperidin [illegible] (Manuelli, Comanducci, G. 29 II [illegible]). Durch [illegible] Erwärmen von Carbanilid (Spl. Bd. II [illegible] Piperidin [illegible] 29 [illegible]).

a-p-Nitrophenyl-b-Pentamethylenharnstoff $C_{12}H_{15}O_3N_3$ = $C_5H_{10}N.CO.NH.C_6H_4.NO_2$. [illegible] Schmelzp.: [illegible]. Leicht löslich in [illegible] Alkoh [illegible] 29, [illegible].

a-Tolyl-b-Pentamethylenharnstoff $C_{13}H_{18}ON_2$ = $C_5H_{10}N.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. a) o-Tolylderivat [illegible] Schmelzp.: [illegible]. Leicht löslich in [illegible] Alkohol [illegible] 29 [illegible].

b) p-Tolylderivat. Schmelzp.: [illegible] 42° [illegible]

*Bispentamethylenharnstoff. „Dipiperidylcarbamid" $C_{11}H_{20}ON_2$ = $CO(NC_5H_{10})_2$ (S. 13, Z. 17 [illegible]). B. Bei der Einwirkung von Phosgen auf N-[illegible] (Spl. zu Bd. IV, S. [illegible], [illegible], [illegible]), neben [illegible] (B. [illegible] 33, [illegible]).

*Piperidin-N-dithiocarbonsaures Piperidin $C_{11}H_{22}N_2S_2$ = $C_5H_{10}>N.CS.SH.C_5H_{11}N$ (S. 13, Z. [illegible]). B. Durch Erwärmen von Piperidin-N-oxyd (vgl. S. 5) mit C[illegible] (Maass, W., B. 31 [illegible]). — Krystalle aus Aether. Schmelzp.: [illegible]—171°.

Piperidindithiocarbonsäure-Methylester $C_7H_{13}NS_2$ = $C_5H_{10}N.CS_2.CH_3$. Blätt [illegible] Schmelzp.: [illegible]. Kp: [illegible] (Delépine, C. r. 134, [illegible]; Bl. [3] 27, [illegible]).

Pentamethylenthioharnstoff. „Piperidinthioharnstoff" $C_6H_{12}N_2S$ = $C_5H_{10}N$ [illegible] $CS.NH_2$. B. Aus N-Cyanpiperidin (s. u.) und H_2S in alkoholischem Ammoniak (Wallach B. 32 [illegible]). — Schmelzp.: [illegible]

a-Chlorallyl-b-Pentamethylen-Thioharnstoff $C_9H_{15}N_2ClS$ = $CH_2:CCl.CH_2.N$ [illegible] $(CS.H).NC_5H_{10}$. B. Aus Chlorallylsenföl (Hptw. Bd. I, S. 1283, Z. [illegible]) und Piperid [illegible] (Dixon, Soc. 79, [illegible]). — [illegible] Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 146,5—147,[illegible] (corr.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

*„μ-Piperidyl-γ-Brompenthiazolin" von Dixon (Soc. 69, 30) $C_9H_{15}N_2B$[illegible] (S. 14, Z. 22 v. o.) ist als Brompropylen-Pentamethylen-Pseudothioharnsto [illegible]
$CH_2Br.CH.S$
$CH_2.N$ $>$ $C.N.C_5H_{10}$ zu formuliren (Gadamer, Ar. 234, 45).

S. 14, Z. 38 v. u. statt „25" lies: „225".

a-Pentamethylen-b-Carboxymethyl-Thioharnstoff $C_8H_{14}O_2N_2S$ = $CH_3O.CO.N$ [illegible] $(CSH).NC_5H_{10}$. B. Aus Carboxymethylthiocarbimid und Piperidin (Doran, Soc. 79, 91 [illegible]) — Schmelzp.: [illegible]°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Aether, unlöslich in Wasse [illegible]

N-Cyanpiperidin $C_6H_{10}N_2$ = $C_5H_{10}>N.CN$. B. Aus Bromcyan und Piperidin [illegible] Aether (W., B. 32, 1873). Aus N-Methylpiperidin (S. 5) und Bromcyan (v. Braun, B. 3[illegible] 27[illegible]). Aus Methylenbispiperidin (S. 15) und Bromcyan (v. B., Röser, B. 36, 119[illegible]). Aus N-Chlorpiperidin (S. 5) und KCN (Stosson, Am. 29, 302). — Oel. Kp_{15}: 102° (W.) 102—104° (v. B.). Kp_{35}: 122—124° (S.).

Brenzkatechinglykolsäurepiperidid, Brenzkatechinacetpiperidid $C_{13}H_{17}O$[illegible] = $C_5H_{10}N.CO.CH_2.O.C_6H_4.OH$. B. Aus dem Anhydrid der Brenzkatechinglykolsäu [illegible] (Spl. Bd. II, S. 551) und Piperidin in Aether (Ludwig, J. pr. [2] 61, 360). — Tafeln a[illegible] Alkohol. Schmelzp.: 98°.

γ-Bisäthylsulfonvaleriansäure-Piperidid $C_{14}H_{27}O_5NS_2$ = $CH_3.C(SO_2.C_2H_5)_2.CH$ [illegible] $CH_2.CO.N:C_5H_{10}$. B. Aus dem Chlorid der Säure (vgl. Spl. Bd. I, S. 459) und Pip [illegible] ridin in Toluol (Posner, B. 32, 2811). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 171°. Se[illegible] wenig löslich in Wasser.

Dipiperidinderivat des Oxalsäuredimethylesters $C_{14}H_{26}O_3N_2$ = $CH_3.O.C$[illegible] $C(NC_5H_{10})_2.O.CH_3$. B. Aus Dichlorglykolsäureester (Hptw. Bd. I, S. 551, Z. 2 v. u[illegible]) und Piperidin in kaltem Aether (Anschütz, Stiepel, A. 306, 15). — Gelbes Oe[illegible] Kp_{10}: 166°.

Verbindung $C_{22}H_{44}O_4N_4$. B. Aus Halborthooxalsäuremethylester (Hptw. Bd. [illegible] S. 737, Z. 3 v. o.) und Piperidin bei 180° (A., S., A. 306, 23). — Farblose Flüssigke[illegible] Kp_{20}: 114—115°. Kp_{12}: 108—109°. Kp_{760}: 216—217°. Leicht löslich in Wasser, Alkoh[illegible] und Aether. Starke Base. — $C_{22}H_{44}O_4N_4 \cdot 4HCl$. Krystalle.

Dipiperidinderivat des Dichlormaleinsäure-p-tolils $C_{21}H_{27}ON_3Cl_2$ =
$CCl.CO$
$>NC_7H_7$ B. Aus Dichlormaleïn-p-tolildichlorid (5 g) (Spl. Bd. II, S. 280) u[illegible]
$CCl.C:(NC_5H_{10})_2$

Piperidin (9 g) in Benzollösung bei 100° (24 Stunden; Rohr) (A., GÜNTHER, *A.* **295**, 52). — Hellgelbe, monokline (HARTMANN) Tafeln aus Aceton. Schmelzp.: 107°.

Piperidinderivat der „Chlorgalactonsäure" $C_{11}H_{20}O_5NCl$ = $CH_2(OH).CHCl.(CH.OH)_3.CO.N:C_5H_{10}$(?) (die Stellung des Chlors ist ungewiss). *B.* Aus „Triacetylchlorgalactonsäurelacton" und Piperidin in ätherischer Lösung (RUFF, FRANZ, *B.* **35**, 947). — Quadratische Prismen mit 1 Mol. Piperidin. Sehr hygroskopisch und empfindlich gegen den Luftsauerstoff.

Piperidinderivat des Methylphosphinsäureäthylesters $C_{13}H_{29}O_2N_2P$ = $CH_3.P(N:C_5H_{10})_2(OH).O.C_2H_5$. *B.* Man schüttelt die wässerige Lösung des Dipiperidin-N-Oxäthylphosphin-P-Jodmethylats (S. 9) mit Silberoxyd und dampft das Filtrat ein (MICHAELIS, *A.* **326**, 167). — Nadeln. Zieht an der Luft Feuchtigkeit an. Reagirt nur sehr schwach alkalisch.

***Benzoylpiperidin** $C_{12}H_{15}ON$ = $C_5H_{10}N(CO.C_6H_5)$ (*S. 15*). Pharmakologische Wirkung: R. u. El. WOLFFENSTEIN, *B.* **34**, 2410.

Benzoylpiperidin-N-oxyd s. *Spl. Bd. II, S. 750.*

o-Chlorbenzenylpiperidoxim $C_{12}H_{15}ON_2Cl$ = $Cl.C_6H_4.C(:N.OH).NC_5H_{10}$. *B.* Aus o-Chlorbenzhydroxamsäurechlorid und Piperidin in Aether (WERNER, BLOCH, *B.* **32**, 1981). — Rhomboëder. Schmelzp.: 165°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroïn und Eisessig.

S. 15, Z. 13 v. u. muss die Structurformel lauten: „$N(C_5H_{10}).CS.NH.C_7H_6O$".

Phenyldibrompropionsäurepiperidid $C_{14}H_{17}ONBr_2$ = $C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.N<C_5H_{10}$. *B.* Aus Zimmtsäurepiperidid (s. u.) und Brom (VORLÄNDER, HERMANN, *C.* **1899** I, 730). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 189° (unter Zersetzung).

S. 15, Z. 1 v. u. statt: „$C_{15}H_{21}NO_2$" lies: „$C_{15}H_{11}NO$".

***Cinnamoylpiperidin, Zimmtsäurepiperidid** $C_{14}H_{17}ON$ = $C_8H_7.CO.NC_5H_{10}$ (*S. 16, Z. 1 v. o.*). *B.* Aus Zimmtsäurechlorid und Piperidin in Benzol (V., H., *C.* **1899** I, 730).

Piperidid der 1-Methyl-5-Brom-Phenol(2)-carbonsäure(3) $C_{13}H_{16}O_2NBr$ = $(CH_3)C_6H_2Br(OH).CO.NC_5H_{10}$. *B.* Aus 5-Brom-o-kresotinsäurechlorid und Piperidin in Benzollösung (FORTNER, *M.* **22**, 958). — Weisse Körner aus Alkohol. Schmelzp.: 82—84°. Wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt.

Piperidid der 1-Methyl-5-Nitro-Phenol(2)-carbonsäure(3) $C_{13}H_{16}O_4N_2$ = $(CH_3)C_6H_2(NO_2)(OH).CO.NC_5H_{10}$. Schwach gelblich gefärbte Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt 125° (F., *M.* **22**, 948). Wird in alkoholischer Lösung durch $FeCl_3$ rein roth gefärbt.

Piperinsäure-Piperidid $CH_2:O_2:C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CO.NC_5H_{10}$ s. **Piperin**, *Hptw. Bd. III, S. 926 u. Spl. Bd. III, S. 688.*

S. 17, Z. 15 v. o. statt: „195" lies: „1195".

β-Phenylglutarpiperidsäure $C_{16}H_{21}O_3N$ = $C_6H_5.CH(CH_2.CO_2H).CH_2.CO.NC_5H_{10}$. *B.* Aus Phenylglutarpiperidcarbonsäure (s. u.) durch CO_2-Abspaltung (VORLÄNDER, HERMANN, *C.* **1899** I, 730). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 120°.

δ-Monopiperidid der 2-Methylsäure-3-Phenyl-Pentandisäure, Phenylglutarpiperidcarbonsäure $C_{17}H_{21}O_5N$ = $C_6H_5.CH[CH(CO_2H)_2].CH_2.CO.NC_5H_{10}$. *B.* Aus dem Additionsproduct von Zimmtsäurepiperidid (s. o.) und Natriummalonester durch kalte Natronlauge bei längerem Stehen (V., H., *C.* **1899** I, 730). — Prismen aus Wasser. Schmilzt bei 146° unter Zersetzung und Kohlensäureabspaltung. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol. Wird aus alkalischer Lösung durch verdünnte Salzsäure erst gefällt, bei stärkerem Zusatze gelöst und scheidet sich aus der Lösung beim Schütteln krystallinisch ab.

Furalphenylessigsäurepiperid $C_{18}H_{19}O_2N$ = $C_4H_3O.CH:C(C_6H_5).CO.NC_5H_{10}$. *B.* Aus Furalphenylessigsäurechlorid und Piperidin in Benzollösung (KÖHLER, *B.* **31**, 282). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 105°. Zeigt pfefferartigen Geschmack.

***Piperidinsulfonsäuren** (S. *18*). **Piperidin-N-sulfonsäure** $C_5H_{11}O_3NS$ = $C_5H_{10}N.SO_3H$. *B.* Bei der Einwirkung von SO_3 auf Piperidin in ätherischer Lösung (PAAL, HUBALECK, *B.* **34**, 2758). — Nicht in freiem Zustande erhalten. — $Ba(C_5H_{10}O_3NS)_2$ + 2 H_2O. Bei der Zerlegung durch Schwefelsäure entsteht schwefelsaures Piperidin und Piperidin-C-sulfonsäure (s. u.).

Sulfopiperidid $SO_2(NC_5H_{10})_2$ s. *Hptw. Bd. IV, S. 21.*

Piperidin-C-sulfonsäure $C_5H_{11}O_3NS$ = $C_5H_9(SO_3H)>NH$ (γ- oder β-Sulfonsäure; *nicht identisch mit der im Hptw. Bd. IV, S. 18, Z. 6 v. o. aufgeführten α-Säure*). *B.* Beim Erhitzen von Piperidin mit Aminosulfonsäure auf 150—200° (P., H., *B.* **34**, 2758). — Spiesse aus Wasser. Schmelzp.: 187—188°. Löslich in heissem Wasser und Alkohol. Beständig beim Erhitzen mit Salzsäure. Beim Erhitzen des Kalium- oder Baryumsalzes mit Kali entsteht ein Tetrahydropyridin (S. 49). Durch Erhitzen mit Silberacetat

entsteht Pyridin. — $K.C_8H_{10}O_8NS$. Gelbliches Krystallpulver. S
Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. Unlöslich in Alkohol. —

Piperidide von Sulfonsäuren. **Benzolsulfonsäurepipe**
s. Hptw. Bd. IV, S. 15.

Benzophenondisulfonsäuredipiperidid $C_{23}H_{28}O_5N_2S_2$ —
Rechtwinkelige Tafeln aus kaltem Alkohol, monokline Prismen
punkt: 168° (LAPWORTH, *Soc.* **73**, 406).

Piperidid der Reychler'schen krystallinischen C
(Spl. Bd. III, S. 363) $C_{15}H_{25}O_3NS = C_{10}H_{15}O.SO_2.NC_5H_{10}$ (?).

Modification vom Schmelzp.: 140°. *B.* Aus Piperi
(ARMSTRONG, LOWRY, *Soc.* **81**, 1449). — Rhombische Pris
verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 140°. $[\alpha]_D^{15}$: + 32,2° in

Modification vom Schmelzp.: 56° (Isocamphersu
und Camphersulfochlorid (A., L.). — Rhombische Krystal
$[\alpha]_D^{10}$: + 33,6° in Chloroform (c = 10). Sehr leicht lösl.

Beide Modificationen sind nicht stereoisomer, da s
einander übergeführt werden können.

α-**Bromcamphersulfopiperidid** (vgl. Spl. Bd. III.
$= C_{10}H_{14}BrO.SO_2.NC_5H_{10}$. Prismen (aus verdünntem
+ 111° in Chloroform (c = 3) (A., L., *Soc.* **81**, 1452
sulfopiperidid vom Schmelzp.: 140° (s. o.).

Bromcamphersulfonsäurepiperidid $C_{15}H_{24}O_3$
B. Beim Erhitzen des Chlorids der *αα'*-Dibromc
mit Piperidin als Nebenproduct (LAPWORTH, *Soc.* 75
punkt: 152°. Sehr wenig löslich in Alkohol und
form und Eisessig.

αα'-**Dibromcamphersulfonsäurepiperidid**
NC_5H_{10}. *B.* Das entsprechende Sulfochlorid
verrieben und 6 Stunden auf dem Wasserbade
camphersulfopiperidid (s. o.) (L., *Soc.* **75**, 570
Prismen). Schmelzp.: 157—158°. Sehr leicht
ziemlich schwer in Alkohol, sehr wenig in P

*Piperidoalkohole und Piperidoph
$C_5H_{10}N.CH_2.OH$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 21 u. S*

***N-β-Oxyäthylpiperidin** $C_7H_{15}ON$ =
hitzen von N-Chloroäthylpiperidin (S. 6) mi
WALD, FROBENIUS, *B.* **34**, 3557).

S. 18, Z. 16 v. o. statt: „$C_7H_{15}N$

o-Aminophenoläther des N-β-Ox
$CH_2.CH_2.NC_5H_{10}$. *B.* Durch Condensati
Bd. II, S. 679, Z. 5 v. u.) mit Piperidin
88502; *Frdl.* **IV**, 814). — **Verwendung**

N-β-Naphtoxäthylpiperidin $C_{17}H$
Erwärmen molekularer Mengen von Pip
S. 877, Z. 3 v. o.) und 33%iger Kalilau
Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 47—49
auf 150° entsteht N-Chloroäthylpiperidin
90°, schmilzt bei 100—110°. Sehr wen
$H_2Cr_2O_7$. Unlöslich in Wasser und Alk
punkt: 160—161°. Leicht löslich in Alk

2,3-Dipiperidino-Propanol(1) C
Durch Kochen von Piperidin mit *β*-Dib
Kalilauge (ANDRÉ, *C. r.* **126**, 1799). — K

1,3-Dipiperidino-Propanol(2) C
Durch Kochen von Piperidin mit *α*-Dibr
riger Kalilauge (A., *C. r.* **126**, 1799). —
dieser Verbindung sollten die Verbindun
Artikeln „**s-Dipiperidinhydrin**" *und* „

β-**Nitro-*γ*,*γ'*-Dipiperidino-Isobutyla**
Propan $C_{14}H_{27}O_3N_3 = (C_5H_{10}N.CH_2)_2C$
aldehyd in wässeriger Lösung einwirk
½ Mol.-Gew. Nitroäthylalkohol (Spl. Bd.

Nadeln von starkem aromatischen Geruch. Schmelzp.: 94—95°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

γ-Nitro-δ,δ'-**Dipiperidino-Isoamylalkohol** $C_{15}H_{29}O_3N_3 = (C_5H_{10}N.CH_2)_2C(NO_2).CH_2.CH_2.OH$. *B.* Aus 3-Nitropropanol(1) (Spl. Bd. I, S. 79) und Methoxylpiperidin (H., C. 1897 II, 337). — Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 70—71°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol und Aether.

*s-**Dipiperidinhydrin** (*S. 19*) und ***Oxallyldipiperidin*** (*S. 19*). *Vgl. bezüglich* [illegible] *die Bemerkung bei* **1,3-Dipiperidinopropanol(2)** (S. 14).

Methyl-β,γ-**Dioxypropyl-Piperidiniumhydroxyd** $C_9H_{21}O_3N = C_5H_{10}>N(CH_3)(CH_2.CH(OH).CH_2.OH).OH$. *B.* Das Chlorid entsteht durch 2-stdg. gelindes Erwärmen von N-Methylpiperidin (S. 5) mit Glycerin-α-Monochlorhydrin (Hptw. Bd. I, S. 261) (Barstein, B. 33, 3502). — **Chlorid** $C_9H_{20}O_2NCl$. Säulen (aus wenig Alkohol). Sintert bei 22[illegible], schmilzt bei 233—234°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_9H_{20}O_2NCl)_2PtCl_4$. Prismen aus Alkohol. Zersetzt sich bei 206—207°. — $C_9H_{20}O_2NCl + 5HgCl_2$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 169—170°.

1-**Piperidinomethyl-5-Bromphenol(2)** $C_{12}H_{16}ONBr = C_6H_3Br^5(CH_2.NC_5H_{10})^1(OH)^2$. *B.* Aus dem 1¹,5-Dibromkresol(2) (Spl. Bd. II, S. 424) (1 Mol.-Gew.) und Piperidin (2 Mol.-Gew.) in Benzol (Auwers, Büttner, *A.* **302**, 145). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 63—64°. Leicht löslich in organischen Mitteln mit Ausnahme von Alkohol und Ligroïn.

1-**Piperidinomethyl-3,5-Dibromphenol(2)** $C_{12}H_{15}ONBr_2 = C_6H_2Br_2^{3,5}(CH_2.NC_5H_{10})^1(OH)^2$. *B.* Aus dem 1¹,3,5-Tribromkresol(2) (Spl. Bd. II, S. 424) (1 Mol.-Gew.) mittels Piperidins (2 Mol.-Gew.) in Benzol (A., B., *A.* **302**, 149). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 99—100°. Leicht löslich.

x-**Piperidinomethyl-o-Acetaminophenol** $C_{14}H_{20}O_2N_2 = (CH_3.CO.NH)(HO)C_6H_3.CH_2.NC_5H_{10}$. *B.* Aus o-Acetylaminophenol (Spl. Bd. II, S. 388), Formaldehyd und Piperidin in Alkohol (Bayer & Co., D.R.P. 92309; *Frdl.* **IV**, 104). — Schmelzp.: 82°.

x-**Piperidinomethyl-p-Acetaminophenol** $C_{14}H_{20}O_2N_2 = (CH_3.CO.NH)(HO)C_6H_3.CH_2.NC_5H_{10}$. *B.* Aus p-Acetylaminophenol (Spl. Bd. II, S. 401), Formaldehyd und Piperidin in Alkohol (B. & Co., D.R.P. 92309; *Frdl.* **IV**, 104). — Prismen aus Sprit. Schmelzpunkt: 1[illegible]9°.

1-**Piperidinomethyl-2-Methyl-3,5,6-Tribromphenol(4)** $C_{13}H_{16}ONBr_3 = C_6(CH_2.NC_5H_{10})^1(CH_3)^2Br_3^{3,5,6}(OH)^4$. *B.* Aus der lauwarmen benzolischen Lösung des 1¹,3,5,6-Tetrabrom-1,2-Xylenols(4) (1 Mol.-Gew.) (Spl. Bd. II, S. 441) mittels Piperidins (2 Mol.-Gew.) (A. & Rovaart, *A.* **302**, 103). Röthliche Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 155—158°.

1,3-**Bis-Piperidinomethyl-2,5,6-Tribromphenol(4)** $C_{18}H_{25}ON_2Br_3 = C_6(CH_2.NC_5H_{10})_2^{1,3}Br_3^{2,5,6}(OH)^4$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Oxy- oder 4-Acetoxy-2,5,6-Tribrom-1,3-xylylenbromid (Spl. Bd. II, S. 444) mit Piperidin in Benzol (A., Hampe, *B.* **32**, 3014). — Krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 115—117°. Leicht löslich. — $HgCl_2$-**Doppelverbindung**. Krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 235°.

2-**Piperidinomethyl-1,4-Dimethyl-6-Bromphenol(5)** $C_{14}H_{20}ONBr = C_6H(CH_3)_2^{1,4}(CH_2.NC_5H_{10})^2Br^6(OH)^5$. *B.* Aus dem 2¹,6-Dibrompseudocumenol (Spl. Bd. II, S. 449) mittels Piperidins (A., Ercklentz, *A.* **302**, 122). — Nädelchen (aus heissem verdünnten Alkohol). Schmelzp.: 81—82°. Leicht löslich.

5-**Piperidinomethyl-1,3-Dimethyl-4,6-Dibromphenol(2), Dibrom-p-oxymesityl-Piperidin** $C_{14}H_{19}ONBr_2 = C_6(CH_3)_2^{1,3}(CH_2.NC_5H_{10})^5Br_2^{4,6}(OH)^2$. *B.* Aus dem 4,6,5¹-Tribrommesitol(2) (Spl. Bd. II, S. 456) mittels Piperidins (A., Allendorff, *A.* **302**, 83). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 134°. Leicht löslich in Aether und Benzol, wenig in Alkohol und Eisessig, schwer in kaltem Ligroïn. — Ist beim Erhitzen auf dem Wasserbade beständig.

Acetylderivat $C_{16}H_{21}O_2NBr_2 = C_{14}H_{18}NBr_2.O.CO.CH_3$. *B.* Aus dem Acetat des Dibrom-p-Oxymesitylbromids (Spl. Bd. II, S. 456) mittels Piperidins (benzolische Lösung; kochen) (A., A., *A.* **302**, 89). Durch Acetylirung des Dibrom-p-oxymesityl-Piperidins (A., A., *A.* **302**, 83). — Nadeln. Schmelzp.: 122—123°. Leicht löslich in organischen Mitteln.

Isosafrolnitrolpiperidid (*S. 20*). *Der Artikel ist hier zu streichen; vgl. Hptw. Bd. IV, S. 4, Z. 1 v. u. bis S. 5, Z. 2 v. o.*

*Piperidosäuren (*S. 20—21*). ***Essigpiperidiniumhydrat, Piperidinoessigsäure*** $C_7H_{15}O_3N = C_5H_{10}>NH(OH).CH_2.CO_2H = C_5H_{10}>N.CH_2.CO_2H + H_2O$ (*S. 20*). *B.* Aus dem Aethylester (S. 16) beim Erhitzen mit trockenem Barythydrat (Bischoff, *B.* **31**, 2841). — Rhombische, farblose Prismen; 1 Mol. Wasser entweicht unter theilweisem Schmelzen bei 125°; Schmelzpunkt der wasserfreien Säure $C_7H_{13}O_2N$: 215—217° (B.).

Krystallisirt in rhombisch-bisphenoidischen, enantiomorphen Formen, deren wässerige Lösung optisch inactiv ist (Fock, *B.* **32**, 724). Schmilzt, rasch erhitzt, bei [illegible]° (Wedekind, *B.* **32**, 727). Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Aether und Benzol. Bei der Einwirkung von Alkylhalogeniden bilden sich Halogenwasserstoffsalze der Piperidinoessigsäure. — *Chlorhydrat. Blättchen aus Alkohol-Aether. Schmelzpunkt [illegible]° (W., *B.* **32**, 728).

Piperidinoessigsäuremethylester $C_8H_{15}O_2N = C_5H_{10}N.CH_2.CO_2.CH_3$. *B.* Aus Piperidin und Chloressigsäuremethylester in Benzol (W., *B.* **35**, 182). — Basisch riechendes Oel. Kp: [illegible]°.

Aethylester $C_9H_{17}O_2N = C_5H_{10}N.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Zusammenbringen von Piperidin und Chloressigsäureester (2:1 Mol.) (B., *B.* **31**, 2840). — Farbloses Oel. Kp_{760}: 209°.

S. 20, Z. 13 v. u. füge hinzu: „Kp: gegen 250°".

N-Methylpiperidiniumjodidessigsäureäthylester $C_{10}H_{20}O_2NJ = C_5H_{10}N(CH_3)(CH_2.CO_2.C_2H_5).J$. *B.* Durch Zutropfen von CH_3J zu einer ätherischen Lösung des Piperidinoessigesters (s. o.) (W., Oechslen, *B.* **35**, 1075). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt [illegible]°. Zersetzt sich bei 175° unter Bildung von Jodessigester und Dimethylpiperidiniumjodid (S. 7).

N-Benzylpiperidiniumbromidessigsäuremethylester $C_{15}H_{22}O_2NBr = C_5H_{10}N(CH_2.C_6H_5)(CH_2.CO_2.CH_3).Br$. *B.* Aus Piperidinoessigsäuremethylester (s. o.) und Benzylbromid (W., *B.* **35**, 182). — Krystalle aus Chloroform. Zersetzt sich bei 193—194°.

Benzylpiperidiniumchloridessigsäureäthylester $C_{16}H_{24}O_2NCl = C_5H_{10}N(CH_2.C_6H_5)(CH_2.CO_2.C_2H_5)Cl$. *B.* Man erhitzt 10 g N-Benzylpiperidin (S. 7) und 7 g Chloressigsäureäthylester 4 Stunden auf dem Wasserbade (W., *A.* **318**, 106). — Nadeln (aus Chloroform-Benzol). Zersetzt sich bei 193—194°. Verseifungsproduct: W., *A.* **318**, 10[illegible].

N-Benzylpiperidiniumbromidessigsäureäthylester $C_{16}H_{24}O_2NBr = C_5H_{10}N(CH_2.C_6H_5)(CH_2.CO_2.C_2H_5)Br$. *B.* Aus Piperidinoessigester (s. o.) und Benzylbromid oder aus N-Benzylpiperidin (S. 7) und Bromessigester (W., *A.* **318**, 106; *B.* **35**, 181). — Krystalle (aus Chloroform-Benzol), die beim Trocknen verwittern. Zersetzt sich bei 192—193°.

Benzylpiperidiniumjodidessigsäureäthylester $C_{16}H_{24}O_2NJ = C_5H_{10}N(C_7H_7)(CH_2.CO_2.C_2H_5)J$. *B.* Aus N-Benzylpiperidin (S. 7) und Jodessigester oder N-Piperidinoessigester (s. o.) und Benzyljodid (W., *B.* **32**, 515, 526; **35**, 180). — Monokline (Fock, *Z. Kr.* **35**, 399) Täfelchen oder prismatische Nadeln (aus Alkohol-Aether, kaltem Chloroform + Aceton, Chloroform-Benzol, Alkohol oder Wasser). Zersetzt sich bei 193—194° unter Gasentwickelung, jedoch ohne Bildung von Jodessigester (W., Oechslen, *B.* **35**, 1075). Leicht löslich in warmem Alkohol und Wasser.

***α*-Piperidinopropionsäure, Piperidylalanin** $C_8H_{15}O_2N = C_5H_{10}N.CH(CH_3).CO_2H$ (*S. 20—21*). *B.* Durch Verseifung des Aethylesters (s. u.) mit Barythydrat (B., *B.* **31**, 2841). — Enthält lufttrocken 3 Mol. H_2O. Nach dem Trocknen bei 100° Schmelzp.: 205—206,5°.

Aethylester $C_{10}H_{19}O_2N = C_5H_{10}N.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Piperidin auf *α*-Brompropionsäureester (B., *B.* **31**, 2841). — Farbloses Oel. Kp_{760}: 217°.

***β*-Piperidinopropionsäureäthylester** $C_{10}H_{19}O_2N = C_5H_{10}N.CH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Piperidin und *β*-Jodpropionester in Benzol (W., *B.* **32**, 727). — Oel von basischem Geruch. K_{760}: 217—219°.

***α*-Piperidinobuttersäure** $C_9H_{17}O_2N = C_5H_{10}N.CH(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Aethylesters (s. u.) mit Barythydrat (B., *B.* **31**, 2842). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 106—107°. Scheint ½ Mol. H_2O zu enthalten. Löslich in Wasser, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Benzol.

Aethylester $C_{11}H_{21}O_2N = C_5H_{10}N.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Piperidin auf *α*-Brombuttersäureester (B., *B.* **31**, 2842). — Farbloses Oel. Kp_{765}: 222—223°.

***α*-Piperidinoisobuttersäure** $C_9H_{17}O_2N = C_5H_{10}N.C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Aethylesters (s. u.) mit Barythydrat (B., *B.* **31**, 2843). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 160—161°.

Aethylester $C_{11}H_{21}O_2N = C_5H_{10}N.C(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Piperidin auf *α*-Bromisobuttersäureester (B., *B.* **31**, 2842). — Farbloses Oel. Kp_{750}: 217°.

***α*-Piperidinoisovaleriansäure** $C_{10}H_{19}O_2N = C_5H_{10}N.CH[CH(CH_3)_2].CO_2H$. Schmelzpunkt 152—155°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Ligroïn (B., *B.* **31**, 2843).

Aethylester $C_{12}H_{23}O_2N = C_5H_{10}N.CH[CH(CH_3)_2].CO_2.C_2H_5$. Schwach gelbliches Oel. $Kp_{[illegible]}$: 228° (B., *B.* **31**, 2843).

***β*-Piperidinocrotonsäureäthylester** $C_{11}H_{19}O_2N = C_5H_{10}N.C(CH_3):CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Piperidin und Acetessigester (Knoevenagel, *B.* **31**, 747 Anm.). — Flüssig. Kp_{15}: 169°.

γ-**Piperidino-α-Dimethylacetessigsäuremethylester** $C_{12}H_{21}O_3N = C_5H_{10}N.CH_2.CO.C(CH_3)_2.CO_2.CH_3$. *B.* Aus γ-Cyan-α-Dimethylacetessigester und Piperidin in gekühlter ätherischer Lösung (CONRAD, GAST, *B.* **32**, 139). — Oel. Kp: 265—275°. Stark basisch.

Jodmethylat $C_{13}H_{24}O_3NJ = C_{12}H_{21}O_3N.CH_3J$. Glasglänzende, prismatische Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 169—170° (C., G., *B.* **32**, 139).

Piperidinobernsteinsäurediäthylester $C_{13}H_{23}O_4N = C_5H_{10}N.CH(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei 8—10-stdg. Erwärmen von Aethylfumarat mit Piperidin (RUHEMANN, BROWNING, *Soc.* **73**, 724). — Farbloses Oel. Kp_{10}: 159°. $D^{15}{}_{15}$: 1,0469. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. — $C_{13}H_{23}O_4N.HCl$. Farblose Prismen. Schmelzp.: 140°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Piperidinobrenzweinsäurediäthylester $C_{14}H_{25}O_4N = C_5H_{10}N.CH(CO_2.C_2H_5).CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Aethylcitraconat und Piperidin (R., B., *Soc.* **73**, 725). — Farbloses Oel. Kp_{10}: 163—164°. $D^{16}{}_{16}$: 1,0333. — $C_{14}H_{25}O_4N.HCl$. Weisse Krystalle. Schmelzpunkt: 115°. Unlöslich in Aether.

Piperidinoäthylendicarbonsäurediäthylester $C_{13}H_{21}O_4N = C_5H_{10}N.CH:C(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Piperidinsalzes des Dicarboxyglutaconsäureesters auf 100° (R., HEMMY, *B.* **30**, 2025). — Zähflüssiges, gelbes Oel. Kp_{16}: 223—224°.

Piperidinomaleïnsäurediäthylester $C_{13}H_{21}O_4N = C_2H_5.O_2C.CH:C(NC_5H_{10}).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aequivalente Mengen Piperidin und Acetylendicarbonsäureester werden in ätherischer Lösung vereinigt (R. CUNNINGTON, *Soc.* **75**, 956). — Gelbliches Oel. Kp_{16}: 210°. $D^{20}{}_{20}$: 1,0920.

Piperidinochlormaleïnsäure-p-tolil $C_{16}H_{17}O_2N_2Cl = \begin{matrix} C_5H_{10}N.C.CO \\ ClC.CO \end{matrix}\!\!>N.C_7H_7$. *B.* Aus Dichlormaleïn-p-tolil durch Erhitzen mit Piperidin in Benzollösung (ANSCHÜTZ, GLASER, *A.* **295**, 49). — Gelbe Blättchen aus Aceton. Schmelzp.: 130°.

Piperidinotricarballylsäuretriäthylester $C_{17}H_{29}O_6N = (C_2H_5.O_2C.CH_2)_2C(NC_5H_{10}).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Piperidin und Aconitsäureäthylester (RUHEMANN, BROWNING, *Soc.* **73**, 725). — Blassgelbes, grün fluorescirendes Oel. Kp_{10}: 201—202°. $D^{20}{}_{20}$: 1,084. — $C_{17}H_{29}O_6N.HCl$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 110°.

α-**Piperidinozimmtsäureäthylester** $C_{16}H_{21}O_2N = C_6H_5.CH:C(NC_5H_{10}).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Piperidin und Phenylpropiolsäureäthylester (RUHEMANN, BROWNING, *Soc.* **73**, 726). — Zähes, gelbes Oel. Kp_{11}: 220—221°. $D^{18}{}_{18}$: 1,0730.

Dipiperidinochinondicarbonsäurediäthylester $C_{22}H_{30}O_6N_2 = C_6O_2(N<C_5H_{10})_2(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Dichlor- oder Dijod-Chinondicarbonester durch Piperidin (STIEGLITZ, *B.* **32**, 1744). — Dunkelviolette Krystalle. Schmelzp.: 148°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Wasser. Giebt keine Salze mit Säuren. Mit NaOH entsteht Dioxychinondicarbonsäureester.

3-Piperidino-1,4-Naphtochinon-2-Malonsäurediäthylester $C_{22}H_{25}O_6N = C_5H_{10}N.C_{10}H_4O_2.CH(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Durch 24-stdg. Einwirkung von 25 g 3-Bromnaphtochinon(1,4)-Malonester(2) auf 1,5 g Piperidin in 15 ccm Alkohol (LIEBERMANN, LANSER, *B.* **34**, 1552). — Rothe Nadeln (aus Alkohol + Wasser). Schmelzp.: 99°. Lösung in alkoholischem Kali rothviolett.

S. 21, Z. 12 v. u. statt: „**Tetrachlorderivat** $C_{10}H_{16}Cl_4N_2SO_4$" *lies:* „**Sulfon-Bis-Dichlorpiperidon** $C_{10}H_{14}O_4N_2Cl_4S = SO_2\left[N<\begin{matrix}CH_2.CHCl \\ CH_2.CHCl\end{matrix}>CO\right]_2$ (?)".

*Aldehydderivate des Piperidins (*S. 21—22*). ***Piperidinomethanol** $C_6H_{13}ON = HO.CH_2.N:C_5H_{10}$ (*S. 21*). Durch Condensation von Piperidinomethanol mit Nitrobrommethan entsteht eine Verbindung von der Zusammensetzung $Br(NO_2)CH[CH_2.N(C_5H_{10})]$ oder $Br.NO_2.C.(CH_2.N(C_5H_{10}))_2$ (farblos, unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Schmelzp.: 48—49°) (MAAS, *C.* **1899** I, 179).

p-Kresoläther des Piperidinomethanols $C_{13}H_{19}ON = CH_3.C_6H_4.O.CH_2.NC_5H_{10}$. *B.* Aus p-Kresol, Piperidin und 40%iger Formaldehydlösung in Alkohol (BAYER & Co., D.R.P. 89979; *Frdl.* **IV**, 99). — Blättchen aus Ligroin. Schmelzp.: 45°.

Carvakroläther $C_{16}H_{25}ON = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_3.O.CH_2.NC_5H_{10}$. Schmelzp.: 182° (HILDEBRANDT, *A. Pth.* **44**, 278).

Thymoläther $C_{16}H_{25}ON = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_3.O.CH_2.NC_5H_{10}$. *B.* Aus Thymol, Formaldehyd und Piperidin in verdünnter alkoholisch-alkalischer Lösung (H., *A. Pth.* **44**, 278; B. & Co., D.R.P. 89979; *Frdl.* **IV**, 99). — Körnige Krystalle aus Benzol. Schmelzpunkt: 118° (B. & Co.); 149° (H.).

Krystallisirt in rhombisch-hemiëdrischen, enantiomorphen Formen, deren wässerige Lösung optisch inactiv ist (Fock, *B.* **32**, 724). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 208—209° (Wedekind, *B.* **32**, 723). Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Aether und Benzol. Bei der Einwirkung von Alkylhalogeniden bilden sich Halogenwasserstoffsalze der Piperidinoessigsäure. — *Chlorhydrat. Blättchen aus Alkohol-Aether. Schmelzpunkt: 215—216° (W., *B.* **32**, 728).

Piperidinoessigsäuremethylester $C_8H_{15}O_2N = C_5H_{10}N.CH_2.CO_2.CH_3$. *B.* Aus Piperidin und Chloressigsäuremethylester in Benzol (W., *B.* **35**, 182). — Basisch riechendes Oel. Kp: 205—207°.

Aethylester $C_9H_{17}O_2N = C_5H_{10}N.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Zusammenbringen von Piperidin und Chloressigsäureester (2:1 Mol.) (B., *B.* **31**, 2840). — Farbloses Oe[l]. Kp_{733}: 209°.

S. 20, Z 13 v. u. füge hinzu: „Kp: gegen 250°".

N-Methylpiperidiniumjodidessigsäureäthylester $C_{10}H_{20}O_2NJ = C_5H_{10}N(C[H_3])$ $(CH_2.CO_2.C_2H_5)J$. *B.* Durch Zutropfen von CH_3J zu einer ätherischen Lösung des [Pipe]ridinoessigesters (s. o.) (W., Oechsler, *B.* **35**, 1076). — Krystalle aus Alkohol. Sch[melz]punkt: 158—159°. Zersetzt sich bei 175° unter Bildung von Jodessigester und Di[methyl]piperidiniumjodid (S. 5).

N-Benzylpiperidiniumbromidessigsäuremethylester $C_{15}H_{22}O_2NBr = [C_5H_{10}N]$ $(CH_2.C_6H_5)(CH_2.CO_2.CH_3).Br$. *B.* Aus Piperidinoessigsäuremethylester (s. o.) und [Benzyl]bromid (W., *B.* **35**, 182). — Krystalle aus Chloroform. Zersetzt sich bei 193—1[...]

Benzylpiperidiniumchloridessigsäureäthylester $C_{16}H_{24}O_2NCl = C_5H[_{10}N(CH_2.]$ $C_6H_5)(CH_2.CO_2.C_2H_5)Cl$. *B.* Man erhitzt 10 g N-Benzylpiperidin (S. 7) und 7 [g Chlor]essigsäureäthylester 4 Stunden auf dem Wasserbade (W., *A.* **318**, 106). — N[adeln (aus] Chloroform-Benzol). Zersetzt sich bei 193—194°. Verseifungsproduct: W., *A* [...]

N-Benzylpiperidiniumbromidessigsäureäthylester $C_{16}H_{24}O_2NBr = C_5H[_{10}N(CH_2.]$ $C_6H_5)(CH_2.CO_2.C_2H_5)Br$. *B.* Aus Piperidinoessigester (s. o.) und Benzylbrom[id oder aus] N-Benzylpiperidin (S. 7) und Bromessigester (W., *A.* **318**, 106; *B.* **35**, 181). [...] (aus Chloroform-Benzol), die beim Trocknen verwittern. Zersetzt sich bei 1[...]

Benzylpiperidiniumjodidessigsäureäthylester $C_{16}H_{24}O_2NJ = C_5H_{10}N[...]$ $CO_2.C_2H_5)J$. *B.* Aus N-Benzylpiperidin (S. 7) und Jodessigester oder N-P[iperidinoessig]ester (s. o.) und Benzyljodid (W., *B.* **32**, 515, 526; **35**, 180). — Monokline [...] **35**, 399) Täfelchen oder prismatische Nadeln (aus Alkohol-Aether, kaltem [...] Aceton, Chloroform-Benzol, Alkohol oder Wasser). Zersetzt sich bei 193—[...] entwickelung, jedoch ohne Bildung von Jodessigester (W., Oechsler, *B.* 35 [...] löslich in warmem Alkohol und Wasser.

***α*-Piperidinopropionsäure, Piperidylalanin** $C_8H_{15}O_2N = C_5H_{10}N[...]$ (*S. 20—21*). *B.* Durch Verseifung des Aethylesters (s. u.) mit Baryth[ydrat ...] 2841). — Enthält lufttrocken 8 Mol. H_2O. Nach dem Trocknen bei [...] 205—206,5°.

Aethylester $C_{10}H_{19}O_2N = C_5H_{10}N.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Durc[h ...] Piperidin auf *α*-Brompropionsäureester (B., *B.* **31**, 2841). — Farblose[s ...]

***β*-Piperidinopropionsäureäthylester** $C_{10}H_{19}O_2N = C_5H_{10}N.CH_2[...]$ Aus Piperidin und *β*-Jodpropionester in Benzol (W., *B.* **32**, 727). — [...] Geruch. K_{160}: 217—219°.

***α*-Piperidinobuttersäure** $C_9H_{17}O_2N = C_5H_{10}N.CH(C_2H_5).CO_2[H ...]$ seifung des Aethylesters (s. u.) mit Barythydrat (B., *B.* **31**, 2842). — [...] Schmelzp.: 106—107°. Scheint $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O zu enthalten. Lösl[ich ...] form und Eisessig, schwer löslich in Benzol.

Aethylester $C_{11}H_{21}O_2N = C_5H_{10}N.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *B* [...] Piperidin auf *α*-Brombuttersäureester (B., *B.* **31**, 2842). — Farblose[s ...]

***α*-Piperidinoisobuttersäure** $C_9H_{17}O_2N = C_5H_{10}N.C(CH_3)_2[...]$ seifung des Aethylesters (s. u.) mit Barythydrat (B., *B.* **31**, 2843) [...] Schmelzp.: 160—161°.

Aethylester $C_{11}H_{21}O_2N = C_5H_{10}N.C(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$. *B* [...] Piperidin auf *α*-Bromisobuttersäureester (B., *B.* **31**, 2842). — Fa[rblos ...]

***α*-Piperidinoisovaleriansäure** $C_{10}H_{19}O_2N = C_5H_{10}N.CH[...]$ punkt: 152—155°. Leicht löslich in Chloroform und Benz[ol ...] *B.* **31**, 2843).

Aethylester $C_{12}H_{23}O_2N = C_5H_{10}N.CH[CH(CH_3)_2].CO_2.C_2H_5$. [...] Kp_{755}: 228° (B., *B.* **31**, 2843).

***β*-Piperidinocrotonsäureäthylester** $C_{11}H_{19}O_2N = C[...]$ *B.* Aus Piperidin und Acetessigester (Knoevenagel, *B.* 31 [...] Kp_{18}: 169°.

Chlormethylat $C_9H_{18}ONCl$ = $C_5H_{10}>N(CH_3)(Cl).CH_2.CO.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von Monochloraceton auf N-Methylpiperidin (S. 5) unter Kühlung (Sch., K., *Ar.* 238, 399). — *$(C_9H_{18}ONCl)_2.PtCl_4$ (*S. 22, Z. 21 v. u.*). Schmelzp.: 197—198°. Leicht löslich in heissem Wasser und warmem Alkohol. — *$C_9H_{18}ONCl.AuCl_3$ (*S. 22, Z. 20 v. u.*). Schmelzp.: 86°. Löslich in kaltem Alkohol und heissem Wasser.

*Oxim des **Piperidinoacetons** $C_8H_{16}ON_2$ = $C_5H_{10}N.CH_2.C(:N.OH).CH_3$ (*S. 22*). *B.* Durch Eintropfen von Piperidin zur ätherischen Lösung von Chloracetoxim (Matthaiopoulos, *B.* 31, 2398). — Krystalle aus Alkohol, die bei 123° schmelzen und sich oberhalb 210° zersetzen. Ziemlich löslich in Aether und Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser. Reducirt $AgNO_3$-Lösung in der Hitze unter Spiegelbildung.

*Oxim des **2-Methyl-2-Piperidino-Butanons(3), Amylennitrolpiperidid** $C_{10}H_{20}ON_2$ = $(CH_3)_2C(NC_5H_{10}).C:N.OH).CH_3$ (*S. 22*). *B.* Aus Amylennitrosochlorid und Piperidin in Alkohol (Tilden, Forster, *Soc.* 65, 325). — Nadeln. Schmelzp.: 96—97°.

α-Cyclogeraniolennitrolpiperidid (α-Cyclogeraniolen ist der Spl. Bd. I, S. 29 sub Nr. 8, als Isogeraniolen aufgeführte Kohlenwasserstoff) $C_{14}H_{26}ON_2$ =

C_5H_{10} N.C(CH$_2$).C(:N.OH).CH$_2$ / CH$_2$.C(CH$_3$)$_2$ CH$_2$. Krystalle aus Methylalkohol. Schmelzp.: 186—188° (Wallach, Scheunert, *C.* **1902** I, 1295; *A.* **324**, 103).

Pulegennitrolpiperidid (Pulegen ist der Spl. Bd. 1, S. 29 sub Nr. 8, 6 aufgeführte Kohlenwasserstoff C_9H_{16}) $C_{14}H_{26}ON_2$ = $C_5H_{10}>N.C[CH(CH_3)_2]—CH_2$ / C(:N.OH).CH(CH$_3$) >CH$_2$. Krystalle aus Methylalkohol. Schmelzp.: 106—107° (W., Colmann, Thede, *C.* **1902** I, 1295; *A.* 327, 132).

Piperidinoacetophenon, N-Phenacylpiperidin $C_{13}H_{17}ON$ = $C_5H_{10}N.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Das Bromhydrat entsteht aus ω-Bromacetophenon und Piperidin in ätherischer Lösung unter Abkühlung (Schmidt, van Ark, *Ar.* **238**, 330). — $(C_{13}H_{18}ONCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Nädelchen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 204—205°. — $C_{13}H_{18}ONCl.AuCl_3$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 153—154°. — $C_{13}H_{18}ONBr$. Weisse, nadelförmige Krystalle. Schmelzp.: 220°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Jodmethylat $C_{14}H_{20}ONJ$ = $C_5H_{10}N(CH_3J).CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Piperidinoacetophenon (s. o.) und CH_3J (Sch., van A., *Ar.* **238**, 332). — Nadeln. Schmelzp.: 185°. Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser. — $(C_{14}H_{20}ONCl)_2.PtCl_4$. Schmelzp.: 222°. — $C_{14}H_{20}ONCl.AuCl_3$. Blättchen. Schmelzp.: 129—130°.

Diphenacyl-Piperidiniumbromid $C_{21}H_{24}O_2NBr$ = $C_5H_{10}>NBr(CH_2.CO.C_6H_5)_2$. *B.* Als Nebenproduct bei der Darstellung von Piperidinoacetophenon-Bromhydrat (s. o.) aus Piperidin und Bromacetophenon in ätherischer Lösung (Sch., van A., *Ar.* **238**, 333). — Nadeln mit $1H_2O$. Schmelzp. (nach Trocknen bei 100°): 164°. Leicht löslich in heissem, unlöslich in kaltem Wasser. — $(C_{21}H_{24}O_2NCl)_2.PtCl_4$. Amorph. Schmelzp.: 203°. Schwer löslich in Wasser.

***Piperidinoacetobrenzkatechin** $C_{13}H_{17}O_3N$ = $C_5H_{10}N.CH_2.CO.C_6H_3(OH)_2$ (*S. 22, Z. 4 v. u.*) [*B.* ..... (Dzierzgowski, ...]; v. Heyden Nachf., D.R.P. 71312; *Frdl.* III, 859). — Schmelzp.: 178°.

Piperidinoacetopyrogallol $C_{13}H_{17}O_4N$ = $C_5H_{10}N.CH_2.CO.C_6H_2(OH)_3$. *B.* Aus Chloracetopyrogallol und Piperidin in alkoholischer Lösung (v. H., D.R.P. 71312; *Frdl.* III, 859). — Schmelzp.: 170°.

*Piperidinderivate von Terpenkörpern (*S. 23*).

S. 23, Z. 18 v. u. statt: „**Terpilenolnitrolpiperidid**“ *lies*: „**Terpineolnitrolpiperidid**“.

Nitrolpiperidid des d-Terpineols aus süssem Pomeranzenschalenöl $C_{15}H_{28}O_2N_2$ = $C_{10}H_{18}O_2N_2.C_5H_{10}$. Krystalle. Schmelzp.: 154—155°. $[\alpha]_D^{21}$: + 70° 21′ in 96%igem Alkohol (p = 6.035) (Stephan, *J. pr.* [2] **62**, 531).

Caryophyllennitrolpiperidid $C_{15}H_{24}(NO)(NC_5H_{10})$ *s. Hptw. Bd. III, S. 538 und Bd. III, S. 403.*

Santalennitrolpiperidide $C_{15}H_{24}(NO)(NC_5H_{10})$ *und Isomere s. Spl. Bd. III, S. 415.*

*Piperidinderivate von Chinonen (*S. 23*). **1-(α)-Piperidinoanthrachinon** $C_{19}H_{17}O_2N$ = $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_3.N<C_5H_{10}$. *B.* Aus α-Nitroanthrachinon und Piperidin (Bayer & Co., D.R.P. 136777; *C.* **1902** II, 1372). — Orangerothe Blättchen. Schmelzp.: 115°. Lösung in Chloroform blauroth, in Eisessig schwach blauroth, in verdünnter Salzsäure farblos, in conc. Schwefelsäure gelb.

1-Piperidino-8-Nitroanthrachinon $C_{19}H_{16}O_4N_2 = O_2N.C_6H_3<(CO)_2>C_6H_3.NC$ *B.* Aus 1,8-Dinitroanthrachinon und Piperidin (B. & Co., D.R.P. 136777; *C.* **190** 1372). — Dunkele Krystalle (aus Pyridin). Schmelzp.: 154°. Lösung in Chloro violett, in verdunnter Salzsäure farblos, in conc. Schwefelsäure gelb, beim Erhitze Borsäure kirschroth.

1-Piperidino-8-Dimethylaminoanthrachinon $C_{21}H_{22}O_2N_2 = (CH_3)_2N.C_6H_3<(C$ $C_6H_3.NC_5H_{10}$. *B.* Aus 1-Piperidino-8-Nitroanthrachinon (s. o.) und Dimethyl (B. & Co., D.R.P. 136777; *C.* **1902** II, 1372). — Braunrothe Krystalle. Schmelzp.:

1,5-Dipiperidinoanthrachinon $C_{24}H_{26}O_2N_2 = C_5H_{10}N.C_6H_3<(CO)_2>C_6H_3.NC$ *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 1,5-Dinitroanthrachinon und 2 Mol.-Gew. Piperidin (B & D.R.P. 136777; *C.* **1902** II, 1372). Aus 1,5-Dibromanthrachinon und Piperidin (B. & — Schmelzp.: 192°. Lösung in Chloroform kirschroth, in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure farblos, in Eisessig violettblau, beim Verdünnen mit Wasser ebenso.

Ueber weitere Piperidinderivate des Anthrachinons s. B. & Co., D 136778; *C.* **1902** II, 1375.

***Piperidobromindenon** (*S. 24*). *Der Artikel ist hier zu streichen; vgl. Bd. IV, S. 23, Z. 5—7 v. o.*

Piperidinderivate von Alkaloïden. **„Piperido-Methylmorphimethin"** Spl. Bd. III, S. 672) $C_{24}H_{32}O_2N_2$. *B.* Durch 10 Minuten langes Kochen von Pipe codid-Jodmethylat (s. u.) mit Natronlauge (VONGERICHTEN, MÜLLER, *B.* **36**, 1593). — Bei 12-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid auf 180° entsteht eine krystallinische, mit Ac methylmorphol nicht identische Verbindung. — $C_{24}H_{32}O_2N_2.H_2PtCl_6$.

Jodmethylat $C_{25}H_{35}O_2N_2J = C_{24}H_{32}O_2N_2.CH_3J$. Nadelbüschel. Schmelzp.: Ziemlich schwer löslich in Wasser. Liefert — wie auch das Bisjodmethylat (s. u.) — der Spaltung mit alkoholischem Kali einen phenolartigen, mit Morphenol nicht identis Körper, dessen alkalische Lösung sich an der Luft roth färbt (V., M., *B.* **36**, 1594).

Bisjodmethylat $C_{26}H_{38}O_2N_2J_2 = C_{24}H_{32}O_2N_2.2CH_3J$. Gelbliches Harz, in W leichter löslich als das Monojodmethylat (s. o.) (V., M.).

Piperidocodid $C_{23}H_{30}O_2N_2$. *B.* Durch Erwärmen von Chlorocodid (Spl. Bd. S. 673) mit Piperidin (V., M., *B.* **36**, 1592). — Prismen mit $1CH_4O$ aus Methylalk die bei 60° sintern und unscharf gegen 116° schmelzen. Schmelzp. der methylalk freien Verbindung: 118°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser $C_{23}H_{30}O_2N_2.2HCl$. Hygroskopische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser.

Jodmethylat $C_{24}H_{33}O_2N_2J = C_{23}H_{30}O_2N_2.CH_3J$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von Piperidocodid (s. o.) und 7 g CH_3J in 125 ccm Methylalkohol (V., M., *B.* **36**, 1593) Krystallkrusten. Schmelzp.: 256°. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alk Liefert beim Kochen mit verdünnter Natronlauge „Piperido-Methylmorphimethin" (

Bisjodmethylat $C_{25}H_{36}O_2N_2J_2 = C_{23}H_{30}O_2N_2.2CH_3J$. *B.* Durch 2-stdg. Erh von 6 g Piperidocodid (s. o.) mit 9 g CH_3J und 30 ccm Methylalkohol auf 100° (V., — Krystallinisch. Schmilzt gegen 250°.

Piperidinokaffeïn *s. S. 9.*

3) ***2-Methylpyrrolidin** $\begin{matrix} CH_2.CH(CH_3) \\ \vdots \\ CH_2 \text{——} CH_2 \end{matrix} > NH$ (*S. 24—25*). *Darst.:* FENNER, T *B.* **31**, 909. — Kp_{744}: 95,5—96,5°. $D^{20}{}_{20}$: 0,84. Beim Erhitzen mit CH_3J in me alkoholischer Lösung entsteht, neben jodwasserstoffsaurem Methylpyrrolidin, hauptsäc N-Dimethyl-α-Methylpyrrolidiniumjodid (S. 21). — *Chlorhydrat. Sehr zerfliess Nadeln. Schmilzt auf dem Wasserbade unter theilweiser Dissociation; *nicht Prismen Schmelzp.: 210—220°.* — $(C_5H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$ (im Vacuum wasserfrei). Rothgelbe N (aus wenig Wasser). Zersetzt sich, rasch erhitzt, bei 206—207°. — *$C_5H_{11}N.HA$ Schmelzp.: 158—161°. Leicht löslich in Alkohol. — *Das Goldsalz *$(C_5H_{11}N.HCl)_2$ ist zu streichen!* — *Oxalat. Erweicht bei 165°; schmilzt bei 178—179° unter schw Gasentwickelung.

***N-α-Dimethylpyrrolidin, 1,2-Dimethylpyrrolidin** $C_6H_{13}N = CH_3.C_4H_7>N$ (*S. 24*). *B.* Durch Reduction von 1,2-Dimethylpyrrolin (S. 48) mit Sn + HCl (HIELS *B* **31**, 280). Bei der Destillation seines Chlormethylates (S. 21) (FENNER, TAFEL, *B* 918; WILLSTÄTTER, *B.* **33**, 377). — Wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit. 87—88,5°. D^{20}: 0,8299 (H.). Kp: 96—96,5° (F., T.). Riecht piperidinartig und zug stechend ammoniakalisch. Stark basisch. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Misc mit Wasser. Bei der Destillation seines Chlorhydrates im HCl-Strome entsteht 2-Me pyrrolidin (F., T.). — *$(C_6H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$ (W.). Orangerothe Spiesse und Pris

... Zersetzung) — *$C_8H_{13}N.HAuCl_4$. Stäbchen aus Aether, ... und bei 179—180° schmelzen. Leicht löslich in Wasser, ... von heissem Wasser oder Alkohol zersetzt (W.).

... des **N-α-Dimethylpyrrolidins, N-Dimethyl-α-Methylpyrrolidinium...** $C_7H_{16}NJ$ = $CH_2.(CH_3)_2N(J).CH.CH_3$ / CH_2 — CH_2 (*S. 24, Z. 22 v. u.*). *B.* Durch Einwirkung von Zinkstaub + conc. Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) auf α-Bromo- oder Jodomethyl-N-Dimethylpyrrolidinium-Jodid oder -Bromid (s. unten u. S. 22) bei Temperaturen unter 0°, in geringer Menge auch durch Jodwasserstoffsäure + amorphen Phosphor bei 200° (W., *B.* 33, 374). — Farblose, am Licht sich gelblich färbende reguläre Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 300°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Alkohol. Zeigt beim Erhitzen bis zur beginnenden Zersetzung die Fichtenspahnreaction der Pyrrole; ist, in das Sulfat umgewandelt, gegen kalte, verdünnte $KMnO_4$-Lösung beständig.

***Chlormethylat des N-α-Dimethylpyrrolidins** $C_7H_{16}NCl$ = $CH_3.C_4H_7N(CH_3)_2Cl$ (*S. 24, Z. 20 v. u.*). *B.* Durch Erwärmen von „Hydrochlordimethylpiperidin" (Hptw. Bd. IV, S. 6) auf dem Wasserbade (F., T., *B.* **31**, 913). Aus dem Jodmethylat (s. o.) durch Digestion mit feuchtem AgCl (W., *B.* **33**, 376). — Prismen (beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in einer Aetheratmosphäre). Liefert bei der Destillation N,α-Dimethylpyrrolidin (S. 20). — *$(C_7H_{16}NCl)_2.PtCl_4$. Verfärbt sich bei 240°, ist bei 250° in eine theerige Masse übergegangen, in der bei 255° lebhafte Gasentwickelung eintritt. Löslich in 30 Thln. $^1/_{10}$-n-Salzsäure von 20° (F., T.). — *$C_7H_{16}NCl.AuCl_3$. Schwefelgelbe Nadeln. Beginnt sich bei 284—285° zu schwärzen und zersetzt sich bei 290° unter heftiger Gasentwickelung. Löslich in 60 Thln. siedender $^1/_{10}$-n-Salzsäure, bei gewöhnlicher Temperatur in 800—900 Thln.; löslich in ca. 260 Thln. Wasser von 50°; in siedendem Alkohol nur halb so leicht löslich, als in siedendem Wasser; leicht löslich in Aceton (F., T.).

Pentamethylen-α-Methylpyrrolidiniumbromid $C_{10}H_{20}NBr$ = $CH_2.CH(CH_3)$ / CH_2 — CH_2 $>N(Br)<$ $CH_2.CH_2$ / $CH_2.CH_2$ $>CH_2$. *B.* Aus 1,4-Dibrompentan (Spl. Bd. I, S. 45) und Piperidin in Alkohol (Scholtz, Friemehlt, *B.* **32**, 852). — Mikroskopische Prismen (aus $CHCl_3$ + Aether). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether. Sehr hygroskopisch. — $(C_{10}H_{20}NCl)_2.PtCl_4$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 250°. — $C_{10}H_{20}NCl.AuCl_3$. Mikrokrystallinisches Pulver. Schmelzp.: 220°.

N-Phenyl-α-Methylpyrrolidin $C_{11}H_{15}N$ = $CH_2.CH(CH_3)$ / CH_2 — CH_2 $>N.C_6H_5$. *B.* Durch 1-stdg. Erwärmen von 1,4-Dibrompentan mit Anilin in Alkohol (Scholtz, Friemehlt, *B.* **32**, 850). — Oel. Kp_{25}: 134°. — $(C_{11}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln aus Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{15}N.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 105°.

N-m-Nitrophenyl-α-Methylpyrrolidin $C_{11}H_{14}O_2N_2$ = $CH_3.C_4H_7N.C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch 3-stdg. Kochen von 1,4-Dibrompentan mit m-Nitranilin in Alkohol (Sch., Fr., *B.* **32**, 851). — Braunrothe Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 140°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

N-p-Tolyl-α-Methylpyrrolidin $C_{12}H_{17}N$ = $CH_3.C_4H_7N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 1,4-Dibrompentan mit p-Toluidin in Alkohol (Sch., Fr., *B.* **32**, 851). — Oel. Kp_{30}: 147—149°. — Pikrat $C_{12}H_{17}N.C_6H_3O_7N_3$. Mikroskopische Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 117°.

α-Bromomethyl-N-Dimethylpyrrolidiniumhydroxyd $C_7H_{16}ONBr$ = $CH_2.CH.CH_2Br$ / CH_2 — CH_2 $>N(CH_3)_2.OH$. *B.* Das Bromid entsteht, wenn man eine Lösung von 28,4 g Brom in 284 ccm Chloroform unter Umrühren zu einer stark gekühlten Lösung von 20 g „Dimethylpiperidin" (S. 6) in 200 ccm Chloroform tropft (Merling, *B.* **17**, 2139; **19**, 2628; Willstätter, *B.* **33**, 371). — Chlorid $C_7H_{15}NClBr$. *B.* Durch Einwirkung feuchten Chlorsilbers auf das Bromid (s. u.) (W., *B.* **33**, 372). Farblose Prismen oder sechsseitige Täfelchen (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 224—225° (unter Zersetzung). — $(C_7H_{15}NClBr)_2.PtCl_4$ (M.). — Bromid $C_7H_{15}NBr_2$. Vierseitige Täfelchen oder kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 232° (unter Zersetzung). Unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. Beim Erwärmen mit Alkali entsteht Dimethyl-α-Methylenpyrrolidiniumbromid (S. 49). Verhält sich gegen Reductionsmittel wie das α-Jodomethyl-N-Dimethylpyrrolidiniumjodid (S. 22) (W., *B.* 33, 371). — Jodid $C_7H_{15}NBrJ$. Tafeln (aus siedendem Wasser). Schmelzpunkt: 218—219° (unter Zersetzung) (W., *B.* **33**, 372).

saurem 2,5-Dimethylpyrrolidin und $HAuCl_4$ in Alkohol. Blättchen. Schmelzp.: 102° bis 104° (F., T.).

***1,2,5-Trimethylpyrrolidin** $C_7H_{15}N = C_4H_6(CH_3)_2>N.CH_3$ (*S. 26*). *B.* Man erhitzt 3 g 1,2,5-Trimethylpyrrolin (S. 50) mit 25 g Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und 2 g rothem Phosphor 2 Stunden auf 210° und dann noch 3 Stunden auf 235—240° (daneben entstehen geringe Mengen **Hexan**, Spl. Bd. I, S. 12) (KNORR, RABE, *B.* **34**, 3500). — Kp_{744}: 113—117° (corr.). — Pikrat $C_7H_{15}N.C_6H_3O_7N_3$. Farnkrautartige Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: ca. 163°. Schwer löslich in Wasser. — Pikrolonat (vgl. Spl. zu Bd. IV, S. 509) $C_7H_{15}N.C_{10}H_8O_5N_4$. Nadeln (aus wenig Alkohol). Schmelzp.: ca. 193°. Leicht löslich in Wasser.

***Jodmethylat** $C_8H_{18}NJ = C_6H_{12}>N(CH_3)_2J$ (*S. 26*). Schmelzp.: 310° (unter Zersetzung) (K., R., *B.* **34**, 3501).

3) ***2-Methylpiperidin, α-Pipekolin** $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH(CH_3)}{CH_2 \text{———} CH_2}>NH$ (*S. 26—27*). *B.* Bei der elektrolytischen Oxydation von Nitroso-α-pipekolin (s. u.) in schwefelsaurer Lösung, neben anderen Producten (WIDERA, *B.* **31**, 2277). — Kp_{761}: 118,3—119° (HOHENEMSER, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2522). Dielektricitätsconstante: R. LADENBURG, *Z. El. Ch.* **7**, 816. Pharmakologische Wirkung: R. u. ED. WOLFFENSTEIN, *B.* **34**, 2410). — *Chlorhydrat. Schmelzp.: 205° (H., W.).

Nitroso-α-pipekolin $C_6H_{12}ON_2 = C_6H_{12}N.NO$. Kp_{31}: 123° (v. BALICKI, *B.* **35**, 2780). Bei der elektrolytischen Oxydation in schwefelsaurer Lösung entstehen, unter theilweiser Verbrennung der Substanz zu NH_3 und CO_2, eine syrupöse, leicht verharzende Base $C_{11}H_{24}N_2$ (Spl. zu Bd. IV, S. 493), eine **Aminocapronsäure** (Spl. Bd. I, S. 662, Nr. **6**, 6) und reichlich α-Pipekolin, während die NO-Gruppe als Salpetersäure abgespalten wird (W., *B.* **31**, 2276).

***N-Methyl-α-pipekolin** $C_7H_{15}N = C_5H_9(CH_3)N.CH_3$ (*S. 27, Z. 3 v. o.*). Kp_{760}: 126—127° (SCHOLTZ, *B.* **34**, 3016). Kp: 127,9° (corr.). D^0_4: 0,8362 (0,8372). D^{15}_4: 0,8241 (0,8253). D^{30}_4: 0,8125 (0,8137) (A. LADENBURG, *B.* **31**, 292). Dielektricitätsconstante: R. LADENBURG, *Z. El. Ch.* **7**, 816). Vereinigt sich langsam mit optisch activem Amyljodid; eine Spaltung der racemischen Base in die optisch activen Componenten findet hierbei nicht statt (SCH., *B.* **34**, 3015). — $C_7H_{15}N.HCl.SnCl_2$. Nadeln (aus verdünnter Salzsäure). Schmelzp.: 129—130° (A. L.). — *Platinsalz. Schmelzp.: 183—184° (A. L.). — *Goldsalz. Nadeln. Schmelzp.: 199—201° (A. L.). Fängt bei 210° zu sintern an; schmilzt bei 215—216° (LIPP, *B.* **31**, 591). Schwer löslich. — *Pikrat. Sintert bei 235°; schmilzt bei 240—241° (LIPP). Schmelzp.: 235—236° (A. L.).

Chlormethylat $C_8H_{18}NCl = C_7H_{15}N.CH_3Cl$. — *Platinsalz (*S. 27, Z. 20 v. o.*). Schwärzt sich bei 214°; schmilzt bei 222° unter Zersetzung (A. L., *B.* **31**, 292). — Goldsalz. Undeutliche Krystalle (aus verdünnter Salzsäure). Schmelzp.: 258°. Sehr wenig löslich (LA.).

Inactives N-Aethyl-α-pipekolin $C_8H_{17}N = C_5H_9(CH_3)N.C_2H_5$. *B.* 1-Aethyl-2-Methylpiperideïn (S. 50) wird mit Zinn und Salzsäure 40 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt (LA., KRÜGEL, *A.* **304**, 56). — Farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft färbt. Kp: 147° bis 148°. $D^{17,5}$: 0,8368 (LA., K.). Kp_{758}: 148—149°. D^{15}: 0,8361 (HOHENEMSER, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2522). Schwer löslich in Wasser. — Chlorhydrat. Krystallinisch. Zerfliesslich. — $C_8H_{17}N.HCl.6HgCl_2$. Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 209—210°. — $C_8H_{17}N.HCl.AuCl_3$. Krystallblätter. Schmelzp.: 108° (LA., K.).

Rechtsdrehendes N-Aethyl-α-pipekolin $C_8H_{17}N = C_5H_9(CH_3)N.C_2H_5$. *B.* Durch Spaltung der inactiven (s. o.) Base mittels d-Weinsäure (H., W., *B.* **32**, 2522). — $[\alpha]_D$: +101,06°.

Inactives N-Propyl-α-pipekolin $C_9H_{19}N = C_5H_9(CH_3).N.CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Man kocht 1-Propyl-2-Methylpiperideïn (S. 50) 10 Stunden mit Zinn und Salzsäure (LA., THEODOR, *A.* **304**, 76). — Farblose Flüssigkeit von Coniingeruch. Kp: 167—167,5°. Kp_{744}: 167° bis 168°. D^{20}: 0,8296 (H., W., *B.* **32**, 2523). — Quecksilberdoppelchlorid. Schmelzp.: 142—143° (LA., K.). — $(C_9H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellbraune Krystalle. Schmelzp.: 199—200° (LA., K.). — Pikrat $C_9H_{19}N.C_6H_3O_7N_3$. Prismen. Schmelzp.: 113° (LA., K.).

Rechtsdrehendes N-Propyl-α-pipekolin $C_9H_{19}N = C_5H_9(CH_3)N.C_3H_7$. *B.* Durch Spaltung der inactiven Base (s. o.) mittels d-Weinsäure (H., W., *B.* **32**, 2523). — $[\alpha]_D$: +100,34°.

Inactives N-Isoamylpipekolin $C_{11}H_{23}N = C_5H_9(CH_3)N.C_5H_{11}$. Kp_{774}: 204—205°. D^{19}: 0,831 (H., W., *B.* **32**, 2523). — Platinsalz. Schmelzp.: 130—135°. — Pikrat. Schmelzp.: 105°.

Linksdrehendes N-Isoamylpipekolin $C_{11}H_{23}N = C_5H_9(CH_3)N.C_5H_{11}$. *B.* Durch Spaltung der inactiven Base (s. o.) mit d-Weinsäure (H., W., *B.* **32**, 2523). — $[\alpha]_D$: —88,86°.

— Chlorhydrat. Schmelzp.: 155°. — Platinsalz. Schmelzp.: 187—188°. — Bromhydrat. Schmelzp.: [illegible]° — Pikrat. Schmelzp.: 115°.

N-(+)-Amyl-α-pipekolin $C_{11}H_{23}N = C_5H_9(CH_3)N.C_5H_{11}$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von N-Methyl-pipekolin-Jod-(+)-amylat (s. u.) mit Ammoniak auf 200° (Sch., *B.* 34, 3020). — Oel. Kp.: 200—202°. D[illegible]: [illegible]. $[\alpha]_D$: —2,34° [illegible]. — $(C_{11}H_{23}N)_2.H_2PtCl_6$. Pyramiden aus Wasser. Schmelzp.: [illegible]. Leicht löslich. — $C_{11}H_{23}N.HAuCl_4$. Blättchen. Schmelzp.: 142°. Schwer löslich in Wasser.

N-Methyl-α-pipekolin-Jod-(+)-amylat $C_{12}H_{26}NJ = C_5H_9(CH_3)>N(CH_3)(C_5H_{11})J$. *B.* Durch mehrstündiges Erwärmen von N-Methylpipekolin (S. 23) mit (+)-Amyljodid auf 100° (Sch., *B.* 34, 3017). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 214°. Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +4,4° (in 10%iger wässeriger Lösung). Liefert beim Erhitzen mit Ammoniak auf 200° N-Amylpipekolin (s. o.). — Platinsalz des Chlorids $(C_{12}H_{26}NCl)_2PtCl_4$. Orangerothe Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 239—240°. Sehr leicht löslich. — Goldsalz des Chlorids $C_{12}H_{26}NCl.AuCl_3$. Nadeln. Schmelzp.: 140—141°.

S. 27, Z. 24 v. u. statt: „$C_{14}H_{14}N$" lies: „$C_{14}H_{19}N$".

4) ***β-Pipekolin, 3-Methylpiperidin*** $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2—CH_2}{CH(CH_3).CH_2}>NH$ (*S. 28*). *Inactives β-Pipekolin (*S. 28*). *B.* Bei der Reduction des α-Methyltrimethylencyanids mit Natrium und Alkohol neben Methylpentamethylendiamin (Franke, Kohn, *M.* 23, 883). Bei der trockenen Destillation des Methylpentamethylendiamindichlorhydrats (Fr., K.). — Bitartrat. Wasserfreie Kryställchen. Schmelzp.: 144—146°. D: 1,285. Umwandlungstemperatur: 39° (Ladenburg, Bobertag, *B.* 36, 1649).

*Links-β-Pipekolin (*S. 28*). — *Bitartrat. Krystallisirt mit $1H_2O$ in Nadeln. Schmelzp.: 170—172°. D: 1,219 (wasserfrei). 5,21 Thle. lösen sich bei 27° in 100 Thln. Aether (L., B.).

Rechts-β-Pipekolin. — Bitartrat. Krystallisirt mit $^1/_4H_2O$. Schmelzp.: 76—78°. D: 1,318 (wasserfrei). 10,30 Thle. lösen sich bei 270° in 100 Thln. Aether (L., B.).

4,5-Diketo-3-Methylpiperidin und Derivate s. **Guvacin** *und Derivate Hptw. Bd. IV, S. 61, Z. 1—35 v. o.*

6) *„**Aminohexen**" (*S. 28, Z. 2 v. u.*). *Der Artikel ist hier zu streichen. Vgl. Spl. Bd. I, S. 620, Nr. 8.*

7) ***3,3-Dimethyl-Pyrrolidin*** $NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2}{CH_2.C(CH_3)_2}$. **3,3-Dimethyl-4-Ketopyrrolidon(2)** $NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CO}{CO.C(CH_3)_2}$ s. *S. 51.*

8) ***Hexamethylenimin*** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2.CH_2}{CH_2.CH_2.CH_2}>NH$. *B.* Neben einer Base $C_6H_{13}ON$ bei der Reduction des ε-Aminocapronsäureanhydrids (Spl. Bd. I, S. 662) mittels Natriums im Amylalkohol (Wallach, *A.* 324, 293). — Piperidinähnlich riechende Flüssigkeit. Siedet gegen 140°. — Pharmakologische Wirkung: Jacobi, *C.* 1903 I, 1092. — $C_6H_{13}N.HCl$. Luftbeständige Nadeln. Schmelzp.: 221—224°. — $(C_6H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$. Krystalle. Zersetzt sich bei 201—203° unter Schwarzfärbung. Leicht löslich in Wasser.

Chlormethylat des **N-Methylderivats** $C_8H_{18}NCl = C_6H_{12}>N(CH_3)_2Cl$. Krystallinisch, hygroskopisch (W.). — $(C_8H_{18}NCl)_2PtCl_4$.

Jodmethylat des **N-Methylderivats** $C_8H_{18}NJ = C_6H_{12}>N(CH_3)_2J$. *B.* Aus Hexamethylenimin durch erschöpfende Methylirung mittels CH_3J (W., *A.* 324, 294). — Krystalle (aus Methylalkohol + Aether). Schmilzt gegen 260° unter Zersetzung.

4. *Basen $C_7H_{15}N$ (*S. 29—31*).

1) ***α-Aethylpiperidin*** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2.CH_2}{CH_2.NH.CH.CH_2.CH_3}$ (*S. 29—30*). *Inactives α-Aethylpiperidin (*S. 29*). *B.* Bei der Reduction von α-Pikolylalkin (Hptw. Bd. IV, S. 131) mit Natrium in Alkohol (Lipp, *B.* 33, 3513). — Kp_{710}: 142—143° (corr.). D^0_0: 0,8651. Löslich in 20 Vol. Wasser (Li.). Kp: 141—143°. D^0_0: 0,8666 (Ladenburg, *B.* 31, 290). — $C_7H_{15}N.HCl$. Schmelzp.: 181—182° (Li.); 178—181° (La.). — *$(C_7H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Prismen. Schmelzp.: 208—210° (unter Gasentwickelung) (Li.). — $C_7H_{15}N.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 129—130° (La., Li.). — Pikrat $C_7H_{15}N.C_6H_3O_7N_3$. Prismen. Schmelzp.: 133° (Li.).

Rechtsdrehendes α-Aethylpiperidin. Kp: 142—143,5°. D^4: 0,8680. $[\alpha]_D$: +17°5' (Fraase, *B.* 33, 3484). — d-Tartrat. Schmelzp.: 105,5°.

Nitrosamin des α-Aethylpiperidins $C_7H_{14}ON_2 = C_7H_{14}>N.NO$. Oel. Kp_{787}: 231° bei [illegible]. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Aether (Li., *B.* **33**, 3516).

***N-Methyl-α-Aethylpiperidin** $C_8H_{17}N = C_7H_{14}>N.CH_3$ (*S. 29, Z. 9 v. o.*). *B.* Beim Erwärmen von α-Aethylpiperidin mit der achtfachen Menge methylschwefelsaurem Kalium in verdünnter alkoholischer Lösung (Ladenburg, *B.* **31**, 291). Durch Reduction von N-Methyl-2-Vinylpiperidin (S. 52) mit Sn + HCl unter Vermeidung überschüssiger Säure (Heinrich, *B.* **34**, 1891). — Kp: 152° (H.). Kp: 150—151,5°. D°: 0,8515 (La.). $Kp_{[illegible]}$: 153,5—154,5° (corr.). D^0_0: 0,8541. Löslich in 100 Vol. Wasser (Lipp, *B.* **33**, 3516). Leicht veränderlich. — Chlorhydrat. Hygroskopische Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 153—154° (Li.). — $C_8H_{17}N.HCl.6HgCl_2$. Rhomboëdrische Krystalle. Schmelzp.: gegen 202—205° (Li.); 201—206° (H.). — $(C_8H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Nädelchen aus Alkohol (Li.). — $C_8H_{17}N.HCl.AuCl_3$. Nadeln. Schmelzp.: 118—119° (Li.); 122—123° (La.); 119—120° (H.). — Pikrat $C_8H_{17}N.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 175—176°.

Dimethyl-α-Aethylpiperidiniumchlorid $C_9H_{20}NCl = C_7H_{14}>N(CH_3)_2Cl$. Hygroskopische Nadeln aus Alkohol. Zersetzt sich bei 200° unter Bildung von N-Methyl-α-Aethylpiperidin (s. o.) und CH_3Cl (Li., *B.* **33**, 3517). — $(C_9H_{20}NCl)_2.PtCl_4$. Oktaëdrische Krystalle. Zersetzt sich zwischen 240° und 245°. — $C_9H_{20}NCl.AuCl_3$. Blättchen. Schmelzpunkt 245° (unter Zersetzung).

Benzolsulfonyl-α-Aethylpiperidin $C_{13}H_{19}O_2NS = C_6H_5.SO_2.N<C_7H_{14}$. Blättchen oder Tafeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 64—65°. Leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Alkohol und Wasser. Wird durch Salzsäure bei 150—160° in Benzolsulfonsäure und α-Aethylpiperidin gespalten (Li., *B.* **33**, 3516).

N-Methyl-2-Jodoäthylpiperidin, N-Methyl-α-pipekolylalkinjodid $C_8H_{16}NJ = C_5H_9(CH_2.CH_2J)>N.CH_3$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von 4 g N-Methyl-α-pipekolylalkin (s. u.) mit 18—20 g bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und 1¼ g rothem Phosphor auf 120—125° (Heinrich, *B.* **34**, 1892). — $C_8H_{16}NJ.HJ$. Gelbliche Nadeln. Schmelzpunkt: 168° (aus Benzol); 155—158° (aus Alkohol + Aether). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol. Liefert mit feuchtem Silberoxyd N-Methyl-α-pipekolylalkin neben wenig N-Methyl-2-vinylpiperidin (S. 52).

***2-Aethylol(2²)-piperidin, α-Pipekolylalkin** $C_7H_{15}ON$ =

$CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH.CH_2.CH_2.OH \\ \quad >NH \\ CH_2.CH_2\end{matrix}$ (*S. 29*). *B.* Durch Einwirkung von metallischem Natrium (40 g) auf eine Lösung von α-Pikolylalkin (10 g) (Hptw. Bd. IV, S. 191) in der dreifachen Menge absoluten Alkohols; sobald die stürmische Reaction nachgelassen hat, giebt man weiteren Alkohol bis ca. 0,5 Liter hinzu und erhitzt bis zum vollständigen Lösen des Natriums (Ladenburg, *A.* **301**, 129, 130). — Lässt sich gut durch Ueberführung in das in Aether schwer lösliche Carbonat reinigen (König, *B.* **35**, 1356 Anm.). — Farblose, krystallinische Base. Schmelzp.: 39—40°. Kp: 234,5° (corr.). D^{17}: 1,01 (La.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von 5%iger schwefelsaurer Chromsäurelösung zu Piperidyl-α-Essigsäure (S. 40) oxydirt (K., Happe, *B.* **35**, 1345). Liefert mit Essigsäureanhydrid und conc. Schwefelsäure bei 160—170° Vinylpiperidin (Hptw. Bd. IV, S. 51) (La.). Physiologische Wirkung: Paderi, *C.* **1900** II, 588. — Chlorhydrat. Krystallinische, hygroskopische Masse. — Quecksilberdoppelsalz. Prismen. — $*(C_7H_{15}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Krystalle.

Chlorhydrat des Acetyl-α-pipekolylalkins $C_9H_{17}O_2N.HCl = C_2H_3O.O.CH_2.CH_2.C_5H_9>NH.HCl$. *B.* Aus Pipekolylalkin (s. o.) mittels Acetylchlorid (La., *A.* **301**, 130). — Weisse Nadeln (aus wenig Alkohol mittels Aethers). Giebt ein Nitrosamin.

***Chlorhydrat des Benzoylpipekolylalkins** $C_{14}H_{19}O_2N.HCl = C_7H_5O.O.CH_2.CH_2.C_5H_9>NH.HCl$ (*S. 29, Z. 17 v. o.*). *B.* Man erwärmt Pipekolylalkin (s. o.) mit Benzoësäureanhydrid und Wasser und fügt Salzsäure hinzu (La., *A.* **301**, 131). — Farblose Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmilzt bei 181—182° unter Bräunung; sintert bei 171°.

***N-Methyl-α-Pipekolylalkin („Hydrotropin")** $C_8H_{17}ON$ =

$CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH.CH_2.CH_2.OH \\ \quad >N.CH_3 \\ CH_2.CH_2\end{matrix}$ (*S. 29*). Farblose, syrupöse, ziemlich geruchlose Flüssigkeit. Kp: 22[illegible]°, corr. 233°. D^0_4: 0,98924. $D^{15,5}_4$: 0,97704. Ausdehnungscoëfficient zwischen 0° und [illegible]°: 0,000740 (La., *A.* **295**, 373; **301**, 132). Liefert durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure und Eisessig ein Gemenge einer secundären und tertiären Base, worunter N-Methyl-2-Vinylpiperidin (S. 52). Der Tropasäureester (vgl. Spl. Bd. II, S. 933) wirkt mydriatisch. — $*C_8H_{17}ON.HCl.AuCl_3$. Salmiakähnliche Warzen. Schmelzp.: 176°. Schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser. Physiologische Wirkung: P., *C.* **1900** II, 588.

*Dimethylpipekolylalkinchlorid $C_9H_{20}ONCl$ = $HO.CH_2.CH_2.C_5H_9>N(CH_3)_2C$ (S. 29). — $*(C_9H_{20}ONCl)_2.PtCl_4$. Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 168°; sehr leicht löslich (La., A. 301, 134, 135).

Das 1-(N)-Methylpipekolylalkin (von Lipp) $C_9H_{19}ON$ (S. 29, Z. 14 v. u.) *ist wahr-scheinlich* **N-Methyl-α-pipekolin-β-alkin** $CH_3.N<\begin{matrix}C(CH_3)H.CH(CH_2.OH)\\CH_2\end{matrix}\begin{matrix}\\CH_2\end{matrix}>CH_2$ (La., B. 31, 2888).

N-Aethyl-α-pipekolylalkin $C_{10}H_{21}ON$ = $HO.CH_2.CH_2.C_5H_9N.C_2H_5$. *B.* Durch Er-wärmen des Pipekolylalkins (S. 25) mit äthylschwefelsaurem Kalium in wässeriger Lösung (La., A. 301, 137, 138). — Farblose syrupöse Flüssigkeit. Kp: 241,5° (corr.). D^0: 0,9580. D^{20}: 0,9764. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Aether. — $C_{10}H_{21}ON.HCl.6HgCl_2.3H_2O$. Farblose, wahrscheinlich rhomboëdrische Krystalle (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 150—151°.

Chloräthylat $C_{12}H_{26}ONCl$ = $HO.CH_2.CH_2.C_5H_9N(C_2H_5)_2Cl$. *B.* Durch Ueberführen des Pipekolylalkins (S. 25) mittels 2 Mol. C_2H_5J und 1 Mol. Natron in alkoholischer Lösung in die entsprechende Jodverbindung und Entjoden der letzteren mittels Chlorsilbers (La., A. 301, 138). — $(C_{12}H_{26}ONCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Prismen. Schmelzp.: 210°. Schwärzt sich bei 205°.

N-n-Propyl-α-pipekolylalkin $C_{11}H_{23}ON$ = $HO.CH_2.CH_2.C_5H_9N.C_3H_7$. *B.* Aus Pipekolylalkin (S. 25) durch Behandeln mit n-propylschwefelsaurem Kalium oder besser mit n-Propyljodid in geringem Ueberschuss und Kochen in propylalkoholischer Lösung bis zur neutralen Reaction (La., A. 301 140). — Zähe, fast farblose Flüssigkeit. Kp: 246°. D^{20}_4: 0,9578. Stark alkalisch. Schwer löslich in Wasser, besonders in der Wärme; löslich in Alkohol.

Chlormethylat $C_{12}H_{26}ONCl$ = $HO.CH_2.CH_2.C_5H_9N(C_3H_7)(CH_3)Cl$. Zunächst Syrup, später kleine Kryställchen (La., A. 301, 141). — $C_{12}H_{26}ONCl.6HgCl_2$. Rhomboëder (aus heissem Wasser). Schmilzt bei ca. 157°; sintert vorher; zersetzt sich bei 170°. — $(C_{12}H_{26}ONCl)_2.PtCl_4$. Rothe, reguläre Krystalle. Schmilzt bei 194,5° unter Aufschäumen. Schwärzt sich bei 185°.

N-Isopropyl-α-pipekolylalkin $C_{11}H_{23}ON$ = $HO.CH_2.CH_2.C_5H_9N.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isopropyljodid und Pipekolylalkin (S. 25) (La., A. 301, 142). — Nicht völlig rein erhalten. — Kp: 235—239°. D^{20}: 0,9597.

Chlormethylat $C_{12}H_{26}ONCl$ = $HO.CH_2.CH_2.C_5H_9N(C_3H_7)(CH_3)Cl$. — $C_{12}H_{26}ONCl.6HgCl_2$. Rhomboëder. Schmilzt bei 198° nach vorheriger Schwärzung. — $(C_{12}H_{26}ONCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Oktaëder. Schmelzp.: 182° (La., A. 301, 142).

N-Benzyl-α-pipekolylalkin $C_{15}H_{23}ON$ = $HO.CH_2.CH_2.C_5H_9N.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Benzylbromid und Pipekolylalkin (S. 25) in heftiger Reaction (La., A. 301, 143). — Flüssig. Kp: 318—321°. D^4: 1,0343. Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether und Alkohol. Geruch schwach basisch.

2) ***3-Aethylpiperidin, β-Aethylpiperidin*** $NH<\begin{matrix}CH_2.CH(C_2H_5)\\CH_2 - CH_2\end{matrix}>CH_2$ (S. 30).

a) *Inactives β-Aethylpiperidin (S. 30). *B.* Durch Destillation des staubtrockenen Chlorhydrats des N-Methyl-β-Aethylpiperidins (S. 27) im trockenen Salzsäurestrom (Ladenburg, A. 301, 149). Durch Einwirkung von KOH auf β-Aethyl-ε-Chloramylamin (Günther, B. 31, 2140). — Wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von mehr coniin- als piperidinartigem Geruch. Kp: 152,6° (corr.). D^0: 0,8658 (La.). D^{16}_4: 0,871 (G.). Schwer löslich in Wasser. Raucht an der Luft. Zeigt ähnliche, doch nur halb so starke toxische Wirkungen wie β-Propylpiperidin (S. 31) (Ehrlich). Giebt bei der Zinkstaubdestillation 3-Aethylpyridin (Hptw. Bd. IV, S. 131). — *Chlorhydrat. Nadeln aus Benzol. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Luftbeständig. — $(C_7H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Mässig lösliche Krystalle. Schmelzp.: 183—184° (La.). — *Goldsalz. Krystalle. Schmelzpunkt: 108° (La.).

b) Rechtsdrehendes β-Aethylpiperidin. *B.* Aus dem l-Bitartrat (s. u.) und KOH (G., B. 31, 2142). — Oel. — Chlorhydrat. Schmelzp.: 142°. — l-Bitartrat. *B.* Die Mutterlauge des l-β-Aethylpiperidin-d-Tartrates (s. u.) wird mit KOH übersättigt, die mit Wasserdampf übergetriebene Base getrocknet und mit in wenig Wasser gelöster l-Weinsäure versetzt. Platten, die sich in federartig zerschlitzte Tafeln umwandeln und bei 174° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen.

c) Linksdrehendes β-Aethylpiperidin. *B.* Aus dem d-Bitartrat (s. u.) durch KOH (G., B. 31, 2142). — Oel. Kp: 155°. Bildet an der Luft Nebel. $[\alpha]_D^{15}$: —4,51°. Sehr flüchtig mit Wasserdampf. — Chlorhydrat. Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 142°. — d-Bitartrat. *B.* Krystallisirt aus der mit 19,8 g d-Weinsäure versetzten Lösung von 14,8 g inactiver Base (s. o.) in 20 ccm Wasser nach dem Eindampfen zum Syrup

aus Tafeln und Nadeln aus wenig Wasser, die bei 169—170° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen.

N-Methyl-β-Aethylpiperidin $C_8H_{17}N = C_2H_5.C_5H_9>N.CH_3$. *B.* Bei andauernder Einwirkung von Sn + HCl auf N-Methyl α,β Aethylenpiperidin (vgl. S. 52) (LADENBURG, *B.* 31, 289; *A.* **301**, 147). — Farblose Flüssigkeit von Piperidingeruch. Kp_{756}: 153,1° (corr.). D^0: 0,8394. Schwer löslich in Wasser. Giebt bei der Destillation im Salzsäurestrom unter Entwickelung von CH_3Cl das β-Aethylpiperidin. — $C_8H_{17}N.HCl$. Farblose Prismen aus conc. wässeriger Lösung. Schmelzp.: 174—176°. — Quecksilberdoppelsalz: Prismen. — $C_8H_{17}N.HCl.AuCl_3$. Nadeln. Schmelzp.: 104—105°.

4) ***2,4-Dimethylpiperidin, α,γ-Lupetidin*** $NH<{CH(CH_3).CH_2 \atop CH_2 \quad CH_2}>CH.CH_3$ (*S. 30, Z. 22 v. u.*) *Die Formel im Hptw. ist durch Druckfehler entstellt.* *Inactive Base (*S. 30*). *B.* Durch Reduction des 2.4 Lutidins (Hptw. Bd. IV, S. 127) mit Natrium + Alkohol (ENGELS, *B.* 33, 1088). — Kann durch d-Weinsäure in d- und l-Base (s. u.) gespalten werden.

d-Base. $[\alpha]_D$: +23,17°. D: 0,845. — d-Tartrat. Schmelzp.: 49—50°.
l-Base. $[\alpha]_D$: —21,0°. — l-Tartrat. Nädelchen. Schmelzp.: 49—50°.

5) ***2,6-Dimethylpiperidin (Lupetidin)*** $NH<{CH(CH_3).CH_2 \atop CH(CH_3).CH_2}>CH_2$ (*S. 30*).

a) *Base vom Kp_{765}: 127,5—128,25° (*S. 30, Z. 29 v. o.*). *B.* Durch Reduction von 2,6-Dimethylpyridin (Hptw. Bd. IV, S. 129) mit Natrium + Alkohol (neben Isolupetidin, s. u. MARCUSE, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2528). — Kp_{748}: 127½—128¼°. — *Chlorhydrat. Schmelzp.: 281°. — *Bromhydrat. Schmelzp.: 285°. — Bitartrat. Schmelzpunkt 79°. — Pikrat $C_7H_{15}N.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 162—164°. — *Lupeditindithiocarbonsaures Lupetidin $C_7H_{14}>N.CS.SH.HN<C_7H_{14}$. Schmilzt im offenen Röhrchen bei ca. 144°, im geschlossenen bei 108°.

Verbindung mit Wasserstoffsuperoxyd $2C_7H_{15}N.H_2O_2$. *B.* Durch Vermischen von Lupetidin mit 30%igem Wasserstoffsuperoxyd (M., W., *B.* **34**, 2430). — Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 69—70°.

Carbanilsäurederivat $C_{14}H_{20}ON_2 = C_6H_5.NH.CO.N<C_5H_8(CH_3)_2$. *B.* Aus Lupetidin und Phenylisocyanat in Benzol (M., W., *B.* **34**, 2428). — Krystalle. Schmelzp.: 47°. In Benzol von 15° zu 0,86% löslich.

Thiocarbanilsäurederivat $C_{14}H_{20}N_2S = C_6H_5.NH.CS.NC_5H_8(CH_3)_2$. *B.* Aus Lupetidin und Phenylsenföl in Ligroïn (M., W., *B.* **34**, 2428). — Schmelzp.: 83—84°.

Benzoylderivat $C_{14}H_{19}ON = C_6H_5.CO.NC_5H_8(CH_3)_2$. Schmelzp.: 111° (M., W., *B.* **34**, 2427).

N-Benzolsulfonsäurederivat $C_{13}H_{19}O_2NS = C_6H_5.SO_2.NC_5H_8(CH_3)_2$. *B.* Entsteht in sehr kleiner Menge beim Schütteln einer wässerigen Lösung von salzsaurem Lupetidin in Kalilauge mit Benzolsulfochlorid (M., W., *B.* **34**, 2426). — Schmelzp.: 50°.

b) Isolupetidin, stereoisomeres 2,6-Dimethylpiperidin. *B.* Durch Reduction von 2,6-Dimethylpyridin mit Natrium + Alkohol (neben Lupetidin, s. oben sub a) (MARCUSE, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2530). — Kp_{760}: 132—133°. — $C_7H_{15}N.HBr$. Schmelzpunkt: 245°. — Pikrat $C_7H_{15}N.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 124—127,5°. — Isolupetidindithiocarbonsaures Isolupetidin $C_{15}H_{30}N_2S_2$. Schmelzp.: 124—125°.

Carbanilsäurederivat $C_{14}H_{20}ON_2 = C_6H_5.NH.CO.NC_5H_8(CH_3)_2$. Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 102°. In Benzol von 15° zu 12,6% löslich (M., W., *B.* **34**, 2428).

Thiocarbanilsäurederivat $C_{14}H_{20}N_2S = C_6H_5.NH.CS.NC_5H_8(CH_3)_2$. *B.* Aus Isolupetidin und Phenylsenföl in Ligroïn (M., W., *B.* **34**, 2429). — Schmelzp.: 112—113°.

Benzoylderivat $C_{14}H_{19}ON = C_6H_5.CO.NC_5H_8(CH_3)_2$. Schmelzp.: 84° (M., W.).

N-Benzolsulfonsäurederivat $C_{13}H_{19}O_2NS = C_6H_5.SO_2.NC_5H_8(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und Isolupetidin in alkalischer Lösung (M., W., *B.* **34**, 2427). — Schmelzp.: 65°.

S. 30, Z. 16 v. u. statt: „2-Amino-3-Methyl-5-Chlorpentan" lies: „2-Amino-3-Methyl-5-Chlorhexan".

10) ***2,3-Dimethylpiperidin*** $CH_2<{CH(CH_3).CH(CH_3) \atop CH_2 \quad — \quad CH_2}>NH$. **N-Aethyl-α-pipecolyl-β-alkin, 2-Methyl-3-Methylol-1-Aethylpiperidin** $C_9H_{19}ON =$ $CH_2<{CH(CH_2.OH).CH(CH_3) \atop CH_2 \quad — \quad CH_2}>N.C_2H_5$. *B.* N-Aethyl-α-Pipekoleyl-β-Alkin (S. 52) wird mit Natrium und Alkohol reducirt (LADENBURG, KRÜGEL, *A.* **304**, 59). — Farblose, zähe Flüssigkeit. $Kp_{757,4}$: 220—221°. $D^{17,5}$: 0,9549.

Diäthylpipekolylalkiniumjodid $C_{11}H_{24}ONJ = CH_2<\begin{smallmatrix}CH(CH_2.OH).CH(CH_3)\\CH_2\qquad\qquad\quad CH_2\end{smallmatrix}>N(C_2H_5)_2J$. *B.* Man erwärmt Aethylpipekolylalkin (s. o.) und C_2H_5J in alkoholischer Lösung (L., K., *A.* **304**, 60). — Radiale Nadeln aus Alkohol. — Chlorid. Zerfliesslich. — $C_{11}H_{24}ONCl.6HgCl_2$. Weisser Niederschlag. Schmelzp.: 148—149°. — $(C_{11}H_{24}ONCl)_2PtCl_4$. Orangegelbes Pulver. Schmelzp.: 190°. — $C_{11}H_{24}ONCl.AuCl_3$. Krystalle. Schmelzp.: 91—92°.

N-Propyl-α-pipekolyl-β-alkin $C_{11}H_{23}ON = CH_2<\begin{smallmatrix}CH(CH_2.OH).CH(CH_3)\\CH_2\qquad\qquad\quad CH_2\end{smallmatrix}>N.CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Durch Reduction von Propylpipekolylalkin (S. 32) mit Natrium und Alkohol (L., Theopold, *A.* **304**, 78). — Kp_{743}: 233—234,5°. D^{20}: 0,9276.

Chlormethylat $C_{12}H_{26}ONCl = (HO.CH_2.CH_2)(C_5H_9)>N(C_3H_7)CH_3Cl$. — $C_{12}H_{26}ONCl.4HgCl_2$. Weisses Pulver. Schmelzp.: ca. 78° (L., Th.). — $(C_{12}H_{26}ONCl)_2PtCl_4$. Schmelzpunkt: 184—185°.

11) ***2,5-Dimethylpiperidin*** $CH_3.CH<\begin{smallmatrix}CH_2.CH(CH_3)\\CH_2.CH_2\end{smallmatrix}>NH$. *B.* Durch Reduction von 2,5-Dimethylpyridin (Hptw. Bd. IV, S. 131) (Ahrens, Gorkow, *C.* **1903** I, 1034). — Kp: 138—140°. — $C_7H_{15}N.HCl$. Schmelzp.: 194—195°. — $C_7H_{15}N.HBr$. Schmelzp.: 148—149°. — $C_7H_{15}N.HJ$. Schmelzp.: 167—168°. — $(C_7H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$. Schmelzp.: 210°. — $C_7H_{15}N.HCl.AuCl_3$. Sintert bei 70°.

12) ***3- oder 4-Methyl-Hexamethylenimin*** (vgl. auch sub Nr. 13) $C_6H_{11}(CH_3)>NH$. *B.* Neben einer sauerstoffhaltigen (aliphatischen?) Base $C_7H_{15}ON$ bei der Reduction des α-Isoxims des 1-Methylcyclohexanons(3) (Spl. Bd. I, S. 553) (Wallach, Jäger, *A.* **324**, 297). — Kp: etwa 155°. — $C_7H_{15}N.HCl$. Weiss, zerfliesslich. — $C_7H_{15}N.HCl.AuCl_3$. Schmelzpunkt: 107°.

Jodmethylat des N-Methylderivats $C_9H_{20}NJ = C_6H_{11}(CH_3)>N(CH_3)_2J$. Krystalle. Schmelzp.: 210° (W., J., *A.* **324**, 298).

13) ***4- oder 3-Methyl-Hexamethylenimin*** (vgl. auch sub Nr. 12) $C_6H_{11}(CH_3)>NH$. *B.* Neben einer Base $C_7H_{13}N$ und einer Base $C_7H_{15}ON$ bei der Reduction des β-Isoxims des 1-Methylcyclohexanons(3) (Spl. Bd. I, S. 553) mittels Natriums in amylalkoholischer Lösung (Wallach, Jäger, *A.* **324**, 299). — Siedet zwischen 150° und 160°. — $C_7H_{15}N.HCl$. Nadeln. Zerfliesslich. — $(C_7H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$. Schmelzp.: 197° (unter Zersetzung). Nicht sehr löslich in kaltem Wasser. — $C_7H_{15}N.HCl.AuCl_3$. Nädelchen. Schmelzp.: 111°. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Chlormethylat des N-Methylderivats $C_9H_{20}NCl = C_6H_{11}(CH_3)>N(CH_3)_2Cl$. — $(C_9H_{20}NCl)_2PtCl_4$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_9H_{20}NCl.AuCl_3$. Weniger löslich in Wasser (W., J.).

Jodmethylat des N-Methylderivats $C_9H_{20}NJ = C_6H_{11}(CH_3)>N(CH_3)_2J$. Luftbeständige Krystalle. Schmelzp.: 226—227° (W., J., *A.* **324**, 300).

5. *Basen $C_8H_{17}N$ (*S. 31—40*).

1) ****d-Coniin, d-2-Propylpiperidin*** $\begin{smallmatrix}CH_2.CH_2.NH\\CH_2.CH_2.CH.CH_2.C_2H_5\end{smallmatrix}$ (*S. 31—35*). *B.* Neben l-Coniin durch Zerlegung von inactivem Coniin (S. 30) in Form des Bitartrates (Ladenburg, *A.* **247**, 85). — Das käufliche Coniin enthält kleine Mengen Conicein (Hptw. Bd. IV, S. 36—37); die Trennung gelingt mittels der d-Bitartrate (Hohenemser, Wolffenstein, *B.* **34**, 2421). — Kryoskopisches Verhalten: Ampola, Rimatori, *G.* **27** I, 44. Molekular-Verbrennungswärme: 1273,5 Cal. (const. Vol.) (Berthelot, *C. r.* **129**, 321). Dielektricitätsconstante: R. Ladenburg, *Z. El. Ch.* **7**, 816. Beim Einleiten von H_2S in ätherische Coniinlösung scheiden sich farblose, zersetzliche und sehr hygroskopische Nadeln aus (Melzer, *Ar.* **236**, 702). — Reactionen. Beim Hinzufügen einiger Tropfen einer Lösung von 1 Thl. $KMnO_4$ in 200 g conc. Schwefelsäure zu Coniin (bezw. einem seiner Salze) geht beim Umrühren die grüne Farbe der Lösung in eine violette über (Vitali, Stroppa, *C.* **1900** II, 114). Setzt man zur alkoholischen Lösung von Coniin einige Tropfen Schwefelkohlenstoff, lässt einige Minuten stehen und fügt nun einige Tropfen einer wässerigen Kupfersulfatlösung (1:200) hinzu, so entsteht — je nach der Concentration — ein gelber bis brauner Niederschlag, bezw. eine ebensolche Färbung (M., *Fr.* **37**, 354). — Pharmakologische Wirkung. R. u. Ed. Wolffenstein, *B.* **34**, 2410. — Coniinsalz der Hexahydrophtalsäure s. *Spl. Bd. II, S. 1024.*

S. 31, Z. 21 v. u. streiche die Angabe „wenig löslich in CS_2“. Vgl. dazu: M., *Ar.* **236**, 701.

l-Coniin s. *S. 30 sub Nr. 1a*, inact. Coniin s. *S. 30 sub Nr. 2.*

Coniin-N-Oxyd $C_8H_{17}ON = C_5H_9(C_3H_7) > NHO$. *B.* Durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Coniin in wässerigem Aceton (Wolffenstein, *B.* **28**, 1460). — Syrupdicke Flüssigkeit. Kp_{10}: 103—105°. Erstarrt in der Kälte. $[\alpha]_D^{20}$: 59,95°. — $C_8H_{17}ON.HCl$. Amorph. Zerfliesslich.

(l)-N-Methylconiin $C_9H_{19}N = C_8H_{16} > N.CH_3$ (*S. 32*). *B.* Bei der Destillation von Dimethylconiniumhydroxyd (vgl. unten) neben anderen Basen (Mcodax, *A.* **298**, 141).

Dimethylconiniumjodid $C_{10}H_{22}NJ = C_8H_{16} > N(CH_3)_2J$. *B.* Man löst 24 g Coniin in [illegible] g Methylalkohol, versetzt mit einer Lösung von 25 g Kali in 100 g Methylalkohol und fügt allmählich unter Kühlung 80 g CH_3J hinzu (Ladenburg, M., Brzosrovicz, *A.* **279**, 356; vgl. Hofmann, *B.* **14**, 708). — Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 186—188°. Wenn man die wässerige Lösung durch Silberoxyd entjodet und destillirt, so erhält man das „sogenannte Dimethylconiin" (s. u.) (M., *A.* **298**, 138).

Die beiden Artikel des Hptw. über **1,1-Dimethylconiin**, *S. 32, Z. 1 v. u. bis S. 33, Z. 11 v. o., und über* **Trimethylconyliumjodid**, *S. 33, Z. 12—17 v. o. sind zu streichen und durch den folgenden zu ersetzen.*

„**Sogenanntes Dimethylconiin**", durch Destillation von Dimethylconiniumhydroxyd (vgl. oben) gewonnen (vgl. H., *B.* **14**, 708; L., B., M., *A.* **279**, 356; M., *A.* **298**, 131). — Rechtsdrehendes Oel. Kp: 180—185° Ist ein Gemenge mehrerer Basen, darunter 1-Methylconiin (s. o.), die Base $\underset{C_3H_7}{(CH_3)_2N.\dot{C}H.CH_2.CH_2.CH:CH_2}$ und eine Base mit normaler Kohlenstoffkette, wahrscheinlich: $(CH_3)_2N.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH:CH.C_2H_5$. Bei der Einwirkung von HJ entstehen zwei Jodide, aus welchen durch Einwirkung von Alkali zwei quaternäre Ammoniumjodide $C_{10}H_{22}NJ$ (s. u.) gewonnen werden. Bei der Reduction mit Zink und Eisessig entsteht das Dihydrodimethylconiin (s. u.) (M., *A.* **298**, 131). Addirt man CH_3J, entjodet und destillirt, so erhält man neben Basen den Kohlenwasserstoff Conylen C_8H_{14} (H., *B.* **14**, 710).

Actives, mit Dimethylconiniumjodid isomeres quaternäres Ammoniumjodid, Dimethylpropylpyrrolidiniumjodid $C_{10}H_{22}NJ = \begin{matrix} CH_2.CH(CH_3) \\ CH_2.CH(C_3H_7) \end{matrix} > N(CH_3)_2J$. *B.* Bei Einwirkung von Alkali auf die Hydrojodbase, welche bei der Reaction von HJ mit „sogenanntem Dimethylconiin" (s. o.) entsteht, neben einem isomeren inactiven Jodid (s. u.) (M., *A.* **298**, 135, 141). — Prismen. Schmelzp.: 220°. Drehung in 10%iger Lösung: [illegible] Schwerer löslich in einem Gemenge von Essigäther und Alkohol als das inactive Isomere (s. u.)

Inactives, mit Dimethylconiniumjodid isomeres quaternäres Ammoniumjodid $C_{10}H_{22}NJ$. *B.* Vgl. oben das isomere active Product (M.). — Nadeln. Schmelzp.: 151° bis 152°. Drehung in 10%iger Lösung: 0,36° (vielleicht inactiv). Spaltet beim Erhitzen mit Eisessig eine bei 172—180° siedende Base ab, die sich mit CH_3J wieder zu dem ursprünglichen Jodid vereinigt (M., *A.* **298**, 135, 141). — Platinsalz. Schmilzt bei 237—239° nach Schwärzung. — Zinnsalz. Schmelzp.: 117—119°.

„**Dihydrodimethylconiin**" $C_{10}H_{23}N$. *B.* Das Einwirkungsproduct von HJ auf „sogenanntes Dimethylconiin" (s. o.) wird in Eisessig mit überschüssigem Zinkstaub in der Kälte versetzt und nach einiger Zeit zum Sieden erhitzt (M., *A.* **298**, 144). — Flüssig. Kp: 184—186°. Rechtsdrehend. D^{14}_4: 0,7795. D^0_4: 0,7895. n_D^{14}: 1,4288. Addirt weder Halogenwasserstoff, noch Jod. Entfärbt $KMnO_4$ sehr langsam. Ist ein Gemenge von zwei Basen, von welchen die eine mit Dimethyl-n-Oktylamin identisch ist. Addirt CH_3J unter Bildung eines Jodids vom Schmelzp.: 139—141° und eines Jodids vom Schmelzp.: 190°. — Platinsalz. Schmelzp.: 117°. — Goldsalz. Löslich in heissem Wasser. Lange Blättchen.

***N-Aethylconiin** $C_{10}H_{21}N = C_3H_7.C_5H_9 > N.C_2H_5$ (*S. 33*). *B.* Durch Destillation von N-Aethylconiin-Chloräthylat (Ladenburg, Rosenzweig, *A.* **304**, 74). Durch 14-stdg. Erhitzen von Coniin mit $^6/_5$ der theoretischen Menge C_2H_5Br und etwas festem Kali auf 150° (Hohenemser, Wolffenstein, *B.* **34**, 2421). — Nach Coniin riechende, stark basische Flüssigkeit. Kp_{748}: 187—188°; D^{21}: 0,8898; $[\alpha]_D$: 75,62° (H., W.). Kp: 185—193°; D^0: 0,8[illegible] (L.). — Chlorhydrat. Schmelzp.: 111° (H., W.) — *$(C_{10}H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$. Krystalle. Schmelzp.: 95° (L.); 110—111° (H., W.). — $C_{10}H_{21}N.HCl.AuCl_3$. Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 110° (L.); 85—86° (H., W.). — Bromhydrat. Schmelzp.: 163° (H., W.).

N-Propylconiin $C_{11}H_{23}N = C_3H_7.C_5H_9 > N.C_3H_7$. $Kp_{764,3}$: 207—208°. D^{14}: 0,8423. $[\alpha]_D$: 76,21° (H., W., *B.* **34**, 2422). — Chlorhydrat. Schmelzp.: 144°. — Platinsalz. Schmelzp.: 172—173°. — Goldsalz. Schmelzp.: 103—104°. — Bromhydrat. Schmelzpunkt: 186°. — Pikrat. Schmelzp.: 60°.

N-Isoamylconiin $C_{13}H_{27}N = C_3H_7.C_5H_9>N.C_5H_{11}$. $Kp_{773,4}$: 238—240°; 0,8352; $[\alpha]_D$: 75,14° (H., W., *B.* **34**, 2422). — Goldsalz. Schmelzp.: 97—98°. — hydrat. Schmelzp.: 132,5°. — Pikrat. Schmelzp.: 66,5°.

Coniin-N-carbonsäure-Phenylester $C_{15}H_{21}O_2N = C_8H_{16}>N.CO_2.C_6H_5$. *B.* Diphenylcarbonat werden mit 12,7 g Coniin 1 Stunde auf 160° erhitzt (CAZENEUVE, *C. r.* **126**, 482). — Flüssig. Kp: 325°. $[\alpha]_J$: +3,66°. Löslich in Alkohol, Aether, form und Benzol, unlöslich in Wasser.

Coniin-N-carbonsäure-Naphtylester $C_{19}H_{23}O_2N = C_8H_{16}>N.C($

a) α-Naphtolderivat. Sehr zähe Flüssigkeit. Kp: 300°. Löslich in Alkoh Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser (C., M., *C. r.* **126**, 482).

b) β-Naphtolderivat. Gleicht dem α-Derivat (C., M.).

Coniin-N-carbonsäure-Guajakolester $C_{16}H_{23}O_3N = C_8H_{16}>N.CO_2.C$ *B.* 13,7 g Guajakolcarbonat werden mit 12,7 g Coniin 1 Stunde gekocht (**126**, 482). — Zähe Flüssigkeit. Kp: 277°. Unlöslich in Wasser, löslich Aether, Chloroform und Benzol.

Coniin-N-dithiocarbonsaures Coniin $C_{17}H_{34}N_2S_2 = C_5H_9(C_3H_7$ $NH<C_5H_9.C_3H_7$). *B.* Durch 3—4-stdg. Erwärmen von Coniin oder Coniin- mit CS_2 (MAASS, WOLFFENSTEIN, *B.* **31**, 2690). — *Darst.* Man mischt ätheris von Coniin und CS_2 unter Schütteln allmählich und krystallisirt die nac des Aethers und CS_2 zurückbleibenden Krystalle aus Petroleumäther um **236**, 702). — Bernsteingelbes, sehr zähes Oel, das allmählich fest wird 58—61° schmilzt (M., W.). Nadeln. Schmelzp.: 71—72° (Mz.). Sehr fast allen organischen Lösungsmitteln.

1a) ***l*-Coniin.** *B.* Aus inactivem Coniin (s. u.) durch Zerlegung des der d-Base (S. 28) (LADENBURG, *A.* **247**, 87). — *Darst.* Aus den Rückstä fabrikation (AHRENS, *B.* **35**, 1333). — Stark nach Coniin riechendes Oel. —15° (A.). — $C_8H_{17}N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 214—215°. Leicht lösl Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_8H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Rothe Krystall Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $C_8H_{17}N.HAuCl_4$. Goldgelbe Prism Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $C_8H_{17}N.HBr$. Nadeln. Schmelzp HJ. Nadeln. Schmelzp.: 145—146°. — $C_8H_{17}N.HNO_3$. Nadeln.

1-Methyl-l-coniin $C_9H_{19}N = C_3H_7.C_5H_9>N.CH_3$. *Darst.* ($\alpha_D$: —28°) Coniinrückständen vom Kp: 170—176°, durch Entfernen (s. S. 28 und unten) mittels HBr und fractionirte Krystallisation der Alkohol, bequemer durch Abscheidung der secundären Basen als Nitro **35**, 1330). — Nach Coniin riechende Flüssigkeit. Kp_{767}: 175,6°. D^{20}_{10}: — $C_9H_{19}N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 191—192°. — $C_9H_{19}N.HCl.3$ Krystalle. Schmelzp.: 152—153°. Ziemlich leicht löslich in Was $PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle (aus wenig Wasser). Schmelzp.. $HAuCl_4$. Blättchen. Schmelzp.: 77—78°. — $C_9H_{19}N.HBr$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 189—190°. — $C_9H_{19}N.HJ$. Blättchen Pikrat $C_9H_{19}N.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 121

2) ***Inactives Coniin** (*S. 35*) Zur Frage nach der racemis BURG, *B.* **30**, 485; **32**, 1824; KÜSTER, *B.* **31**, 1850; BAKHUIS-ROO *B.* Durch Kochen von 2-Allylpyridin (Hptw. Bd. IV, S. 187) (L., *B.* **19**, 440; *A.* **247**, 80). — $(C_8H_{17}N.HJ)_2.CdJ_2$. Krystalle.

Zur Existenz des *Isoconiins (*S. 35, Z. 22—23 v. o.*) vgl

***Conydrin** $C_8H_{17}ON$ (*S. 35*). Constitution: $CH_2.CH_2.CH$ / $CH_2.NH.CH$ STÄTTER, *B.* **34**, 3166). Wird von Chromsäure in schwef racemischer) l-Piperidincarbonsäure(2) (S. 40) oxydirt.

***Pseudoconydrin** $C_8H_{17}ON = NH<C_5H_9.CH(OH).C_2H$ (*S. 35*). Bei der Oxydation mit Chromsäure in schwefelsä ridincarbonsäure(2) (S. 40) (WILLSTÄTTER, *B.* **34**, 3170).

S. 35, Z. 11 v. u. statt: „*B. 24, 25, 34*" *lies:*

***α-Pipekolylmethylalkin, 2-β-Oxypropylpiperidi** $CH(OH).CH_3$ (*S. 36*). — $C_8H_{17}ON.HCl.6HgCl_2$ (aus *A.* **301**, 145).

Nitrosamin $C_8H_{16}O_2N_2 = NO.N<C_5H_9.CH_2.CH(OH$ Oel (L., *A.* **301**, 145).

N-Methyl-α-pipekolylmethylalkin $C_9H_{19}ON = CH_3.N<C_5H_9.CH_2.CH(OH).CH_3$. *B.* Durch Erwärmen des α-Pipekolylmethylalkins (S. 30) mit methylschwefelsaurem Kalium in wässeriger Lösung (L., *A.* **301**, 146, 147). — Stark alkalische Flüssigkeit von schwachem Geruch, erstarrt sofort in flüssiger Luft. Schmilzt schon in fester Kohlensäure. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $C_9H_{19}ON.HCl\,5HgCl_2$. Krystallinisches Pulver (aus mässig heisser Lösung). Schmelzp.: 150—155°. Sintert bei 145°. — Platindoppelsalz. Gelbes Pulver aus Alkohol. Schmelzp.: 203—204°.

*Coniceïn $C_8H_{15}N$ (*S. 36—37*).

*S. 36, Z. 32 v. o. statt: „B. **17**" lies: „B. **18**".*

c) *γ-Coniceïn $NH<\substack{C(C_3H_7).CH \\ CH_2 - CH_2}>CH_2$ (*S. 36—37*). Spec. Gewicht, Brechungsindices: Brühl, *Ph. Ch.* **22**, 373.

S. 38, Z. 19—25 v. o. sind zu streichen.

4) ***β-Propylpiperidin, 3-Propylpiperidin*** $CH_2<\substack{CH_2 — CH_2 \\ CH(C_3H_7)\,CH_2}>NH$ (*S. 38*).

a) *Inactives β-Propylpiperidin (*S. 38*). Wasserhelle Flüssigkeit. Kp_{758}: 174°. D^{26}_4: 0,8475. Löslich in ca. 80 Thln. Wasser. Riecht coniinartig. Bräunt sich an der Luft und bildet mit Säuredämpfen Nebel. Ist giftig, doch schwächer als Coniin (S. 28) (Ehrlich). Lässt sich in d- und l-Propylpiperidin (s. u.) spalten, indem man die Lösung in d-Weinsäure und wenig Wasser zum Syrup einengt, letzteren durch Einsäen von etwas Coniintartrat zur Krystallisation bringt und darauf mit etwas Wasser anrührt; beim Absaugen bleibt d-weinsaures l-Propylpiperidin zurück, während die aus der Mutterlauge in Freiheit gesetzte Base mit l-Weinsäure Krystalle von l-weinsaurem d-Propylpiperidin liefert (Granger, *B.* **30**, 1060). Pharmakologische Wirkung: R. u. Ed. Wolffenstein, *B.* **34**, 2410. — $C_8H_{17}N.HCl$. Prismen oder Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 127—129°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether (G.). — $C_8H_{17}N.HAuCl_4$. Citronengelbe Nadeln aus Wasser. Bräunt sich bei 88°. Schmilzt zwischen 95—96° (G.).

Thiocarbanilsäurederivat $C_{15}H_{22}N_2S = C_8H_{16}N.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von β-Propylpiperidin mit Phenylsenföl (G., *B.* **30**, 1061). — Nädelchen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 90,5°.

b) d-β-Propylpiperidin. Oel. α_D^{16} im 100 mm-Rohre: + 5,55° (Granger, *B.* **30**, 1063). — $C_8H_{17}N.HCl$. Krystalle aus Aceton. Schmelzp.: 147°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — l-weinsaures Salz $C_8H_{17}N.C_4H_6O_6 + H_2O$. Säulen oder Tafeln aus Wasser. Schmelzp.: 158°.

c) l-β-Propylpiperidin. Oel. $Kp_{758,5}$: 174°. D^{19}_4: 0,8517. α_D^{16} im 100 mm-Rohre: —5,44°. $[\alpha]_D$: —6,39° (G., *B.* **30**, 1062). — Chlorhydrat. Nadeln aus Aceton. Schmelzp.: 147°. — d-weinsaures Salz $C_8H_{17}N.C_4H_6O_6 + H_2O$. Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 161° unter Zersetzung.

5) ***Isopropylpiperidin*** $(CH_3)_2CH.C_5H_9>NH$ (*S. 38*). a) *α-Isopropylpiperidin, 2-Isopropylpiperidin (*S. 38*). Dielektricitätsconstante: R. Ladenburg, *Z. El. Ch.* **7**, 816.

ω-Oxy-α-Isopropylpiperidin $C_8H_{17}ON = HO.CH_2.CH(CH_3).C_5H_9>N$. *B.* Durch Reduction von ω-Oxy-α-Isopropylpyridin (vgl. Koenigs, Happe, *B.* **35**, 1344) mit Natrium und Alkohol (A. Ladenburg, Adam, *B.* **24**, 1674). — Flüssig. Die Salze sind amorph.

c) 3-Isopropylpiperidin *s. S. 32 sub Nr. 15.*

7) ***Hexahydrocollidin, Copellidin, 2-Methyl-5-Aethylpiperidin*** $NH<\substack{CH(CH_3).CH_2 \\ CH_2.CH(C_2H_5)}>CH_2$ (*S. 39*).

*α-Modification, inactive Form (*S. 39*). **N-Benzoylcopellidin** $C_{15}H_{21}ON = C_6H_5.CO.N<C_5H_8(CH_3)(C_2H_5)$. Oel (Marcuse, Wolffenstein, *B.* **34**, 2429).

N-Benzolsulfocopellidin $C_{14}H_{21}O_2NS = C_6H_5.SO_2.NC_5H_8(CH_3)(C_2H_5)$. Schweres Oel (M., W., *B.* **34**, 2429).

S. 39, Z. 15 v. o. statt: „$C_7H_{17}N.HBr$" lies: „$C_8H_{17}N.HBr$".

*d-Modification (*S. 39, Z. 16 v. o.*). Kp: 161°/4°. $[\alpha]_D$: + 34° 28′ (Marcuse, Wolffenstein, *B.* **34**, 2430).

S. 39, Z. 25 und Z. 30 v. o. statt: „$C_9H_{17}N$" lies: „$C_8H_{17}N$".

Carbanilsäurederivat des d-Copellidins $C_{15}H_{22}ON_2 = C_6H_5.NH.CO.NC_5H_8(CH_3)(C_2H_5)$. *B.* Neben kleinen Mengen des entsprechenden Isocopellidinderivates (S. 32) durch Einwirkung von Phenylisocyanat auf d-Copellidin in Benzol (M., W., *B.* **34**, 2430). — Schmelzp.: 97—98°.

9) * ***Isocopellidin, 2-Methyl-5-Aethylpiperidin*** (*S. 39—40*). Stereoisom dem Copellidin (S. 31, Nr. 7)

Carbanilsäurederivat $C_{15}H_{22}ON_2 = C_6H_5.NH.CO.NC_5H_8(CH_3)(C_2H_5)$. *B.* Au copellidin und Phenylisocyanat in Benzol (Marcuse, Wolffenstein, *B.* **34**, 2429 Krystalle (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 232—233°.

N-Benzoylisocopellidin $C_{15}H_{21}ON = C_6H_5.CO.NC_5H_8(CH_3)(C_2H_5)$. Oel (M. *B.* **34**, 2429).

N-Benzolsulfoisocopellidin $C_{14}H_{21}O_2NS = C_6H_5.SO_2.NC_5H_8(CH_3)(C_2H_5)$. Sch punkt. 66° (M., W., *B.* **34**, 2429).

10) * ***2,4,6-Trimethylpiperidin*** $NH<\begin{matrix}CH(CH_3).CH_2\\CH(CH_3).CH_2\end{matrix}>CH.CH_3$ (*S. 40*). Diel citätsconstante: R. Ladenburg, *Z. El. Ch.* **7**, 816).

S. 40, Z. 19 v. o. statt: „275" lies: „2713".

13) ***2-Methyl-5-Propylpyrrolidin*** $\begin{matrix}CH_2 \quad\quad CH_2\\CH_3.CH.NH.CH.C_3H_7\end{matrix}$. **Dimethyl-Me propylpyrrolidiniumjodid** $\begin{matrix}CH_2.CH(CH_3)\\CH_2.CH(C_3H_7)\end{matrix}>N(CH_3)_2J$ *s. S. 29.*

14) ***2,2,5,5-Tetramethylpyrrolidin*** $\begin{matrix}CH_2-CH_2\\(CH_3)_2C.NH.C(CH_3)_2\end{matrix}$. **3-Oxytetrame pyrrolidin** $C_8H_{17}ON = \begin{matrix}CH_2-CH.OH\\(CH_3)_2C.NH.C(CH_3)_2\end{matrix}$. *B.* Neben einer Base $C_8H_{19}ON$ (bei der Reduction des Ketotetramethylpyrrolidins (S. 56) mit Natriumamalgam in saurer Lösung (Pauly, Böhm, *B.* **34**, 2291; P., *A.* **322**, 122). — Rechtwinklige T (aus Ligroïn). Schmelzp.: 71°. $Kp_{11,5}$: 90,8—91,4°. Leicht löslich in allen übl Lösungsmitteln. — $C_8H_{17}ON.HCl$. Zerfliessliche Nädelchen. Leicht löslich in W und Alkohol. 1 g löst sich in 800 g siedendem Aceton. — Der Mandelsäureester Spl. Bd. II, S. 922) ist ein schwaches Mydriaticum (Hildebrandt).

O-Benzoylderivat $C_{15}H_{21}O_2N = \begin{matrix}CH_2-CH.O.CO.C_6H_5\\(CH_3)_2C.NH.C(CH_3)_2\end{matrix}$. *B.* Aus 3 Oxy methylpyrrolidin (s. o.) und Benzoylchlorid bei 150—155° (P., *A.* **322**, 126). — erstarrendes Oel. — $C_{15}H_{21}O_2N.HCl$. Nädelchen (aus Essigester). Schmelzp.: 216° (un Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Besitzt anästhesirende Wirkung.

3-Keto-2,2,5,5-Tetramethylpyrrolidin $\begin{matrix}CH_2-CO\\(CH_3)_2C.NH.C(CH_3)_2\end{matrix}$ *s. S. 56.*

15) ***3-Isopropylpiperidin*** $CH_2<\begin{matrix}CH[CH(CH_3)_2].CH_2\\CH_2 \quad\quad\quad CH_2\end{matrix}>NH$. **N-Methyl-β-Isopr piperidin** (?) $C_9H_{19}N = CH_2<\begin{matrix}CH(C_3H_7).CH_2\\CH_2 \quad\quad CH_2\end{matrix}>N.CH_3$ (?). *B.* Durch 40-stdg. K von N-Methyl-α,β-Propylenpiperidin (S. 57) mit Zinn und Salzsäure (Ladenburg, *A.* **30** — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von Piperidingeruch. Kp_{748}: 175—180°. 0,8494. — $C_9H_{19}N.HCl.5HgCl_2$. Krystalle aus Wasser. — $(C_9H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Or farbene Blättchen. Schmelzp.: 154—155°. — $C_9H_{19}N.HCl.AuCl_3$. Krystalle aus W Schmelzp.: 125—128°. — Pikrat $C_9H_{19}N.C_6H_3O_7N_3$. Salmiakähnliche Krystalle. Sch punkt: 162—163°.

N-Aethyl-β-Isopropylpiperidin(?) $C_{10}H_{21}N = C_5H_9(C_3H_7)>N.C_2H_5$. *B.* N-A Propylenpiperidin (S. 57) wird 65 Stunden mit Zink und Salzsäure gekocht (L., Rosen *A.* **304**, 70). — Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von Coniingeruch. 187—192°. D^{27}: 0,8517. Unlöslich in Wasser. — $C_{10}H_{21}N.HCl.5HgCl_2$. Gra Krystalle. Schmelzp.: 84°. — $C_{10}H_{21}N.HCl.AuCl_3$. Nadeln. Schmelzp.: 73—74 Pikrat $C_{10}H_{21}N.C_6H_3O_7N_3$. Monokline Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 117°.

16) ***2-Methyl-3-Aethylpiperidin*** $CH_2<\begin{matrix}CH(C_2H_5).CH(CH_3)\\CH_2 \quad\quad\quad CH_2\end{matrix}>NH$. **1,2 methyl-3-Aethylol(3¹)-piperidin, N-Methyl-α-pipekolyl-β-Methylalkin** $C_9H_{19}O$ $CH_2<\begin{matrix}CH[CH(OH).CH_3].CH(CH_3)\\CH_2 \quad\quad\quad CH_2\end{matrix}>N.CH_3$. *B.* Durch Reduction des entsprech Pipekoleylalkins (S. 57) mit Natrium und Alkohol (Ladenburg, Brandt, *A.* **304**, 8 Nadeln. Schmelzp.: 30°. $Kp_{736,5}$: 222—224°. D^{19}: 0,9664 (flüssig). — $(C_9H_{19}ON.$ $6HgCl_2$. Krystallwarzen aus Wasser. Schmelzp.: 169—170°. — $(C_9H_{19}ON.HCl)_2.$ Schmelzp.: 197—198°. — Pikrat $C_9H_{19}ON.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 126—129°.

N-Aethyl-α-pipekolyl-β-Methylalkin $C_{10}H_{21}ON = CH_2<\begin{matrix}CH[CH(OH).CH_3].CH(CH_3)\\CH_2 — CH_2 — N - C_2H_5\end{matrix}$. *B.* N-Aethyl-α-pipekoleyl-β-Methylalkin (S. 57) wird mit Natrium und Alkohol reducirt (L., Rosenthal, *A.* **304**, 65). — Flüssigkeit vom Kp_{760}: 230,5°. Von piperidinartigem Geruch. D^{0}_{4}: 0,9817. D^{20}_{4}: 0,9670. Löslich in 30—40 Thln. kaltem und 140—150 Thln. heissem Wasser. — Chlorhydrat. Sehr zerfliesslich. — $C_{11}H_{21}ON.HCl.5HgCl_2$. Blumenkohlartige Aggregate. Schmelzp.: 145°. — $(C_{10}H_{21}ON.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Prismen oder Blättchen. Schmelzp.: 175—176°. — Pikrat $C_{10}H_{21}ON.C_6H_3O_7N_3$. Blättchen. Schmelzpunkt 45°.

N-Aethyl-α-pipekolyl-β-Methylalkin-Chloräthylat $C_{12}H_{26}ONCl = C_{10}H_{21}ON.C_2H_5Cl$. — $C_{12}H_{26}ONCl.5HgCl_2 + H_2O$. Weisse Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 130° bis 131°. — $(C_{12}H_{26}ONCl)_2.PtCl_4$. Krystalle. Schmelzp.: 205° (L., R., *A.* **304**, 68).

17) ***2,2,6-Trimethylpiperidin*** $NH<\begin{matrix}C(CH_3)_2.CH_2\\CH(CH_3).CH_2\end{matrix}>CH_2$ (vgl. auch sub Nr. 18).

4-Oxy-2,2,6-Trimethylpiperidin $C_8H_{17}ON$ s. **Vinyldiacetonalkamin**, *Spl. Bd. I*, S. 498. Ueber Acyl-N-Alkylderivate des Vinyldiacetonalkamins vgl.: Chem. Fabr. Schering, D.R.P. 101332; *C.* **1899** I, 1098.

Benzoyl-Vinyldiacetonalkamin, β-Eucaïn $C_{15}H_{21}O_2N = \begin{matrix}CH_2.CH(O.CO.C_6H_5).CH_2\\(CH_3)_2C — NH — CH.CH_3\end{matrix}$. *B.* Durch Benzoylirung des stabilen Alkamins (Spl. Bd. I, S. 498) (Ch. F. Sch., D.R.P. 97672; *C.* **1898** II, 693). — Krystalle. Schmelzp. ca. 75° (Ch. F. Sch.); 91° (Parsons, *Am. Soc.* **23**, 885). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aether und Petroleumäther. Unterscheidung von α-Eucaïn (S. 42) und Cocaïn (Spl. Bd. III, S. 645): P. Besitzt local anästhesirende Eigenschaften wie Eucaïn und Cocaïn (Vinci, *C.* **1897** II, 597). — Chlorhydrat. Farnkrautähnliche, zuweilen auch tafelförmige und prismatische Formen. Schmelzp.: 268° (unter Zersetzung). Löst sich in kaltem Wasser zu ca. 3%, in heissem Wasser ist es mehr als doppelt so löslich. Löslich in Alkohol zu ca. 11%, unlöslich in Aether (P.).

Benzoyl-N-Methylvinyldiacetonalkamin $C_{16}H_{23}O_2N = C_7H_5O.O.C_5H_6(CH_3)_3>N.CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des N-Methylvinyldiacetonalkamins (Spl. Bd. I, S. 499) durch Benzoylchlorid (Ch. F. Sch., D.R.P. 106492; *C.* **1900** I, 1081). — Dickes Oel. Siedet unter Zersetzung oberhalb 250°. Sehr leicht löslich in Alkohol und in Aether. Wirkt wie Cocaïn local anästhesirend. Pharmakologisches Verhalten: V., *C.* **1897** I, 1217.

Toluylsäurederivate des stabilen Vinyldiacetonalkamins $C_{16}H_{23}O_2N = CH_3.C_6H_4.CO.O.C_8H_{16}N$. a) o-Toluylsäurederivat (vgl. Spl. Bd. II, S. 822). Schmelzp.: ca. 51° (Ch. F. Sch., D.R.P. 97672; *C.* **1898** II, 693).

b) p-Toluylsäurederivat (vgl. Spl. Bd. II, S. 826). Krystalle. Schmelzp.: ca. 49° (Ch. F. Sch.)

Phenylglykolsäurederivat des N-Methylvinyldiacetonalkamins $C_{17}H_{25}O_3N = C_6H_5.CH(OH).CO.O.CH<\begin{matrix}CH_2.CH(CH_3)\\CH_2.C(CH_3)_2\end{matrix}>N.CH_3$. a) Derivat des stabilen Methylvinyldiacetonalkamins. *B.* Man neutralisirt 10 g α-N-Methylvinyldiacetonalkamin (Spl. Bd. I, S. 499) mit Salzsäure, versetzt mit 15 g Mandelsäure (Spl. Bd. II, S. 922), 200 ccm H_2O und 2 Tropfen Salzsäure und dampft dann ein; dieses Verfahren wird viermal wiederholt (Harries, *A.* **296**, 337). — Hellgelber Syrup. Sehr wenig löslich in Wasser und Petroleumäther, leicht in verdünnten Säuren. Wird von Barytlösung schwer gespalten, zeigt keine mydriatische Wirkung. — Hydrochlorat und Sulfat. Oelig. — Chloraurat. Nadeln. Fällt erst ölig aus. — Oxalat und Pikrat. Leicht verharzende Krystalle.

b) Derivat des labilen Methylvinyldiacetonalkamins, Euphtalmin. *B.* Analog der α-Verbindung (s. o.) aus β-N-Methylvinyldiacetonalkamin (Spl. Bd. I, S. 499) (H., *A.* **296**, 341; D.R.P. 95620; *C.* **1898** I, 968). — Sechsseitige Prismen (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 108—113°. Leicht löslich in gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausser Petroleumäther. Wird durch Barytlösung leicht in die Componenten gespalten. Bewirkt Mydriasis. — $C_{17}H_{25}O_3N.HCl$. Kugelige Aggregate (aus absolutem Alkohol + etwas Aether). Schmelzp.: 183—184°. Sehr leicht löslich in Wasser (H., *B.* **31**, 665). — Platinsalz. Tafeln (H.). — $C_{17}H_{25}O_3N.HCl.AuCl_3$. Blättchen. Schmelzp.: 158—159° (H.). — Salicylat $C_{17}H_{25}O_3N[C_6H_4(OH).CO_2H]$. Krystalle (aus absolutem Alkohol-Aether). Schmelzp.: 115—116°. Leicht löslich in Wasser (H.)

Phenylglykolyl-N-Aethylvinyldiacetonalkamin $C_{18}H_{27}O_3N = C_6H_5.CH(OH).CO.O.C_5H_6(CH_3)_3>N.C_2H_5$. *B.* Aus dem labilen N-Aethylvinyldiacetonalkamin und Mandelsäure (Ch. F. Sch., D.R.P. 95620; *C.* **1898** I, 968). — Mikrokrystallinisches Pulver. Schmelzp.: 88—91°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

4-Keto-2,2,6-Trimethylpiperidin, 2,2,6-Trimethyl-γ-Piperidon $CO<\begin{matrix}CH_2.CH(CH_3)\\CH_2.C(CH_3)_2\end{matrix}>NH$ s. *Vinyldiacetonamin, Spl. Bd. I, S. 498.*

4-Bisphenylthio-2,2,6-Trimethylpiperidin, Trimethyl-γ-piperidon-Diphenylmercaptol $C_{20}H_{25}NS_2 = (C_6H_5.S)_2C<\begin{matrix}CH_2.CH(CH_3)\\CH_2.C(CH_3)_2\end{matrix}>NH$. *B.* Aus Vinyldiacetonamin (Spl. Bd. I, S. 498) und Phenylmercaptan (Spl. Bd. II, S. 467) in alkoholischer Salzsäure (PAULY, *B.* **31**, 3149). — Oel. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in organischen Solventien. Erstarrt allmählich zu einer strahligen, bei ca. 78° schmelzenden Masse. Die Salze sind schwer löslich in Wasser. — $C_{20}H_{25}NS_2.HCl$. Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 227°.

18) ***2,3,3- oder 2,2,6-Trimethylpiperidin*** $\begin{matrix}(CH_3)_2C.CH_2.CH_2\\CH_3.CH.NH.CH_2\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2\\(CH_3)_2C—NH—CH.CH_3\end{matrix}$ (vgl. auch sub Nr. 17). *B.* Aus dem Dihydrocollidin, welches aus Methylheptenonoxim entsteht (S. 70), durch Reduction mit Natrium und Alkohol (WALLACH, GILBERT, *A.* **319**, 79). — Kp: 166°. D^{19}: 0,859. n_D: 1,4596. Pharmakologische Wirkung: JACOBI, *C.* **1903** I, 1092. — $(C_8H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln. Schmelzp.: 173° (unter Zersetzung). — $C_8H_{17}N.HCl.AuCl_3$. Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 118°.

Nitrosamin $C_8H_{16}ON_2 = C_8H_{16}>N.NO$. Schwach gelbliches, angenehm riechendes Oel. Kp_{15}: 134° (W., G., *A.* **319**, 80).

Quaternäres α-Methylhydroxyd des Tetramethylpiperidins $C_{10}H_{23}ON = C_5H_7(CH_3)_3>N(CH_3)_2OH$. *B.* Aus dem Jodid (s. u.) und Ag_2O (WALLACH, GILBERT, *A.* **319**, 86). — Liefert bei der trockenen Destillation unter Abspaltung von Wasser eine tertiäre Base $C_{10}H_{21}N$ (s. u.). — Chlorid $C_{10}H_{22}NCl$. Aus dem Jodid und AgCl (W., G., *A.* **319**, 85). — $C_{10}H_{22}NCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 105°. — Jodid $C_{10}H_{22}NJ$. Aus Trimethylpiperidin durch erschöpfende Methylirung in methylalkoholischer Lösung und fractionirte Fällung des Reactionsproductes mit Aether (W., G., *A.* **319**, 84). Krystalle aus Alkohol. Schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser. Schmelzp.: 238°.

Tertiäre α-Base $C_{10}H_{21}N = C_8H_{15}.N(CH_3)_2$. *B.* Durch trockene Destillation des quaternären α-Methylhydroxyds des Tetramethylpiperidins (s. o.) (W., G., *A.* **319**, 86). — Kp: 167—169°.

Jodmethylat der tertiären α-Base $C_{10}H_{21}N$, $C_{11}H_{24}NJ = C_8H_{15}.N(CH_3)_3J$. *B.* Aus der tertiären Base $C_{10}H_{21}N$ (s. o.) und CH_3J (W., G., *A.* **319**, 87). — Schuppen. Schmelzp.: 231°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Bei der trockenen Destillation des Ammoniumhydroxyds entsteht Trimethylamin neben einem Kohlenwasserstoff.

Quaternäres β-Methylhydroxyd des Tetramethylpiperidins $C_{10}H_{23}ON = C_5H_7(CH_3)_3>N(CH_3)_2OH$. *B.* Aus dem Jodid (s. u.) und Ag_2O (W., G., *A.* **319**, 86). — Liefert bei der trockenen Destillation unter Abspaltung von Wasser eine tertiäre Base $C_{10}H_{21}N$ (s. u.). — Chlorid $C_{10}H_{22}NCl$. *B.* Aus dem Jodid und AgCl. — $C_{10}H_{22}NCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 99°. — Jodid $C_{10}H_{22}NJ$. *B.* Aus Trimethylpiperidin durch erschöpfende Methylirung in methylalkoholischer Lösung und fractionirte Fällung des Reactionsproductes mit Aether (W., G., *A.* **319**, 84). Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzpunkt 159—160°.

Tertiäre β-Base $C_{10}H_{21}N = C_8H_{15}.N(CH_3)_2$. *B.* Durch trockene Destillation des quaternären β-Methylhydroxyds des Tetramethylpiperidins (s. o.) (W., G., *A.* **319**, 86). — Kp: 171—173°.

Jodmethylat der tertiären β-Base $C_{10}H_{21}N$, $C_{11}H_{24}NJ = C_8H_{15}.N(CH_3)_3J$. *B.* Aus der tertiären β-Base $C_{10}H_{21}N$ (s. o.) und CH_3J (W., G., *A.* **319**, 87). — Lässt sich durch Umkrystallisiren aus Wasser in Tafeln vom Schmelzp.: 217° und Nadeln vom Schmelzp.: 201° zerlegen. Bei der trockenen Destillation des Ammoniumhydroxyds entsteht Trimethylamin und ein Kohlenwasserstoff C_8H_{14} (Kp: 107—110°).

Thioharnstoff aus Trimethylpiperidin $C_9H_{18}N_2S = C_8H_{16}>N.CS.NH_2$. *B.* Aus Trimethylpiperidin durch folgeweise Einwirkung von Bromcyan, NH_3 und H_2S (WALLACH, GILBERT, *A.* **319**, 83). — Lässt sich durch Umkrystallisiren aus Wasser in zwei Isomere zerlegen: Blättchen vom Schmelzp.: 171—172° (sehr wenig löslich in kaltem Wasser) und Nadeln vom Schmelzp.: 154—155°.

6. *Basen $C_9H_{19}N$ (*S. 40—41*).

9) ***3,4-Diäthylpiperidin*** $NH<\begin{matrix}CH_2.CH(C_2H_5)\\CH_2——CH_2\end{matrix}>CH.CH_2.CH_3$. **3-Aethyl-4-Aethylol(4³)-Piperidin, γ-Methylolmethyl-β-Aethylpiperidin** $C_9H_{19}ON = HN<C_5H_8(C_2H_5)$

CH_2CH_2OH. *B.* Durch Reduction von γ-Methylolmethyl-β-Aethylpyridin (Spl. zu Bd. IV, S. [illegible]) mit Natrium + Alkohol, neben einer mit Wasserdampf flüchtigen Base; wird gereinigt durch Ueberführung in das ölige, in Aether unlösliche, in Wasser lösliche Carbonat (K[illegible], *B.* 35, 1355). — Dickes Oel. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ oder CrO_3 scheint C[illegible] zu entstehen. — $C_9H_{19}ON.HAuCl_4$. Nadeln. Schmelzp.: 122°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser.

[illegible]) ***2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, α,α,α',α'-Tetramethylpiperidin***
$NH<^{C(CH_3)_2.CH_2}_{C(CH_3)_2.CH_2}>CH_2$. **Halogenderivate** *s. Spl. Bd. I, S. 501.*

4-Oxytetramethylpiperidin $C_9H_{19}ON$ **und Derivate** *s.* **Triacetonalkamin** *Spl. Bd. I, S. 500—501.*

Carbanilsäurederivat des N-Methyltriacetonalkamins $C_{17}H_{26}O_2N_2$ =
$CH_3.N<^{C(CH_3)_2.CH_2}_{C(CH_3)_2.CH_2}>CH.O.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des N-Methyltriacetonalkamins (Spl. Bd. I, S. 501) durch längeres Erhitzen der ätherischen Lösung mit Phenylcarbaminsäurechlorid (Chem. Fabr. Schering, D.R.P. 106492; *C.* **1900** I, 1081). — Krystalle. Schmelzp.: 111—113°.

Benzoyltriacetonalkamin $C_{16}H_{23}O_2N = NH<^{C(CH_3)_2.CH_2}_{C(CH_3)_2.CH_2}>CH.O.CO.C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen gleicher Mengen Triacetonalkaminchlorhydrat und Benzoylchlorid auf 140—150° (Ch. F. Sch., D.R.P. 90069; *Frdl.* IV, 1215). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 97°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Benzoyl-N-Methyltriacetonalkamin $C_{17}H_{25}O_2N = CH_3.N<C_9H_{17}.O.CO.C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Benzoylchlorid in Aether auf die Natriumverbindung des N-Methyltriacetonalkamins (Ch. F. Sch., D.R.P. 106492; *C.* **1900** I, 1081). — Dickflüssiges Oel.

Cinnamoyl-N-Methyltriacetonalkamin $C_{19}H_{27}O_2N = CH_3.N<C_9H_{17}.O.CO.CH:CH.C_6H_5$. Oel. Kp: gegen 260° (Ch. F. Sch., D.R.P. 106492; *C.* **1900** I, 1081).

4-Keto-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, 2,2,6,6-Tetramethyl-γ-Piperidon $C_9H_{17}ON = NH<^{C(CH_3)_2.CH_2}_{C(CH_3)_2.CH_2}>CO$ *s.* **Triacetonamin,** *Spl. Bd. I, S. 500.*

β-Oxyderivat eines Tetramethylketopiperidins $C_9H_{17}O_2N$ *s.* ***Triacetonhydroxylamin,*** *Spl. Bd. I, S. 555.*

Benzoyloxybromtriacetonamin $C_{16}H_{20}O_3NBr = NH<^{C(CH_3)_2.CHBr}_{C(CH_3)_2.CH.O.CO.C_6H_5}>CO$. *B.* Durch Digeriren von Dibromtriacetonamin mit benzoësaurem Silber in $CHCl_3$-Lösung (Pauly, *B.* **31**, 672). — Nädelchen (aus Aether + Petroleumäther). Schmelzp.: 114°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroleumäther, leichter in Alkohol, Aether und Aceton.

S-Phenyläther des 2,2,6,6-Tetramethyl-γ-Thiopiperidons, Phenyltriacetoninsulfid $C_{15}H_{21}NS = C_6H_5.S.C<^{CH\ .C(CH_3)_2}_{CH_2.C(CH_3)_2}>NH$. *B.* Aus Triacetonamin (Spl. Bd. I, S. 500) und Phenylmercaptan (Spl. Bd. II, S. 467) in alkoholischer Salzsäure (Pauly, *B.* **31**, 3150). — Oel. Fast unlöslich in Wasser. — Hydrat $C_{15}H_{21}NS + H_2O$. Prismen aus Aether. Zerfällt bei 50°. — Chlorhydrat $C_{15}H_{21}NS.HCl$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 187—188°. Leicht löslich in heissem Wasser.

7. *Basen $C_{10}H_{21}N$ (*S. 41—43*).

S. 41, Z. 21 v. u. statt: „***Tetrahydrocarvakrylamin***" *lies:* „***Tetrahydrocarvylamin***".

4) **l-Menthylamin, trans-l-Menthylamin* $CH_3.CH<^{CH_2.CH(NH_2)}_{CH_2\quad\ CH_2}>CH.CH(CH_3)_2$ (H und NH_2 in trans-Stellung) (*S. 41—42*). Kp: 209—210°. D: 0,860. n_D: 1,46058. Giebt bei Einwirkung von salpetriger Säure ziemlich glatt l-Menthol (Wallach, *C.* **1898** I, 574; *A.* **300**, 279).

*l-Menthyldibromamin $C_{10}H_{19}.NBr_2$ (*S. 42*). Durch Einwirkung von Hydroxylamin in alkalischer Lösung entsteht „Diazomenthan", dessen alkoholische Lösung bei Zimmertemperatur beständig ist, beim Erwärmen unter Zusatz von Säuren aber unter Bildung von Menthen, Menthol, Mentholäthyläther und Menthonmenthylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 486) zersetzt wird (Kishner, *Ж.* **31**, 1050; *C.* **1900** I, 958).

Methyl-l-Menthylnitrosamin $C_{11}H_{22}ON_2 = C_{10}H_{19}.N(NO).CH_3$. Flüssig. Kp_{20}: 145—146° (Wallach, *A.* **300**, 280).

Dimethyl-l-Menthylamin $C_{12}H_{25}N = C_{10}H_{19}.N(CH_3)_2$. D^{20}_4: 0,8465. $[\alpha]_D$: (Tschugaew, *Ж.* **34**, 612; *C.* **1902** II, 1238).

Trimethyl-l-Menthylammoniumjodid $C_{13}H_{28}NJ = C_{10}H_{19}.N(CH_3)_3J$. S 190°. Die mit feuchtem Ag_2O aus dem Jodid darstellbare Base zersetzt sich Destillation in Menthen und Trimethylamin (W., *A.* **300**, 281).

***Aethyl-l-Menthylnitrosamin** $C_{12}H_{24}ON_2 = C_{10}H_{19}.N(NO).C_2H_5$ (*S. 42, Z.* Schmelzp.: 52—53°. Kp_{10}: 153—156° (W., *A.* **300**, 280).

n-Propyl-l-Menthylnitrosamin $C_{13}H_{26}ON_2 = C_{10}H_{19}.N(NO).C_3H_7$. Flüssig 159—161° (W., *A.* **300**, 280).

Dipropylmenthylamin $C_{16}H_{33}N = C_{10}H_{19}.N(C_3H_7)_2$. *B.* Aus l-Menthyl n-Propyljodid mittels conc. wässeriger Kalilauge (T., *Ж.* **34**, 612; *C.* **1902** II, D^{20}_4: 0,8490. $[\alpha]_D$: 130,75°.

Di-n-butylmenthylamin $C_{18}H_{37}N = C_{10}H_{19}.N(C_4H_9)_2$. D^{20}_4: 0,8494. $[\alpha]_D$: - (T., *Ж.* **34**, 612; *C.* **1902** II, 1238).

Isobutyl-l-Menthylnitrosamin $C_{14}H_{28}ON_2 = C_{10}H_{19}.N(NO).C_4H_9$. Schmelzp. Kp_{10}: 160—161° (W., *A.* **300**, 280).

l-Menthylcarbamid $C_{11}H_{22}ON_2 = C_{10}H_{19}.NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: 1 (Wallach, *A.* **300**, 279).

l-Menthylphenylcarbamid $C_{17}H_{26}ON_2 = C_{10}H_{19}.NH.CO.NH.C_6H_5$. Schmel bis 141° (W., *A.* **300**, 279).

l-Dimenthylthioharnstoff $C_{21}H_{40}N_2S = (C_{10}H_{19}.NH)_2CS$. *B.* Durch Co von Menthylsenföl (s. u.) mit Menthylamin (v. Braun, Rumpf, *B.* **35**, 832). — punkt: 200°.

l-Menthylsenföl $C_{11}H_{19}NS = C_{10}H_{19}N.CS$. Kp_{19}: 138° (v. B., R., *B.* **35**,

5) ****d-Menthylamin, cis(d)-Menthylamin*** $C_{10}H_{19}.NH_2$ (*S. 42—43*). Wallach, *A.* **300**, 283. — Kp: 207—208°. D: 0,857. n_D: 1,45940 (W.). D^{20}_0: 0,8589. $[\alpha]_D$: +14,87° (Kishner, *Ж.* **31**, 894; *C.* **1900** I, 653). Aus d-Menthylamin entsteht durch Einwirkung von Ag_2O Menthazin (Spl. Bd. III, S. Salpetrige Säure erzeugt fast ausschliesslich Menthen (W.).

Trimethyl-d-Menthylammoniumjodid $C_{13}H_{28}NJ = C_{10}H_{19}.N(CH_3)_3J$. S 160°. Die mit feuchtem Ag_2O aus dem Jodid entstehende Base zersetzt sich Destillation in Menthen und Trimethylamin (Wallach, *A.* **300**, 284).

d-Dimenthylamin $C_{20}H_{39}N = (C_{10}H_{19})_2NH$. *B.* Als Nebenproduct bei stellung von d-Menthylamin aus Menthon (Spl. Bd. III, S. 347) und Ammoni (Kishner, *Ж.* **31**, 895; *C.* **1900** I, 658). — K_{45}: 220—222°.

***Formyl-d-Menthylamin** $C_{11}H_{21}ON = C_{10}H_{19}.NH.CHO$ (*S. 43*). Wird be mit Salzsäure leicht gespalten (Wallach, *A.* **300**, 283).

***Acetyl-d-Menthylamin** $C_{12}H_{23}ON = C_{10}H_{19}.NH.CO.CH_3$ (*S. 43*). Wir Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 170° zerlegt (W., *A.* **300**, 283).

d-Menthylcarbamid $C_{11}H_{22}ON_2 = C_{10}H_{19}.NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: 15 *A.* **300**, 284).

d-Menthylphenylcarbamid $C_{17}H_{26}ON_2 = C_{10}H_{19}.NH.CO.NH.C_6H_5$. Tafeln und Pyramiden. D. 1,105 (Mez, *Z. Kr.* **35**, 242). Schmelzp.: 178, 177—178° (W., *A.* **300**, 284).

S. 43, Z. 25 v. o. statt: „**Benzylidenmethylamin** $C_{18}H_{15}N$" *lies:* „ **menthylamin** $C_{17}H_{25}N$".

S. 43, Z. 29 v. o. statt: „**Methylamin**" *lies:* „**Menthylamin**".

S. 43, Z. 10. v. u. statt: „$C_{11}H_{20}N_2S$" *lies:* „$C_{11}H_{20}N_2S$".

7) ***Amin*** $C_{10}H_{21}N = CH_3.CH\langle{}^{CH(NH_2)CH_2}_{CH_2 \quad CH.C_3H_7}\rangle CH_2$? *B.* Durch Re campheroxims (Spl. Bd. III, S. 372) mit Natrium in Alkohol (Spica, Farbloses Oel. Kp: 201°. — Chlorhydrat. Weisse, krystallinische M lich in Wasser. Liefert mit $NaNO_2$ den Tetrahydroisocampher (Spl. B Das Phosphat giebt bei der Destillation einen Kohlenwasserstoff C_{10}

Harnstoffderivat $C_{11}H_{22}ON_2 = C_{10}H_{19}.NH.CO.NH_2$. *B.* A Lösung des Chlorhydrats mit Kaliumcyanat (S., *G.* **31** II, 287). — punkt: 155°.

8) ***Thujamenthylamin*** $CH_3.CH—CH(CH_3)CH.NH_2$ / $CH[CH(CH_3)_2]CH_2$? *B.* 1

Thujamenthonoxims (Hptw. Bd. III, S. 485) (WALLACH, A. 323, 354). — Kp: 198—200°. D: 0,8905 n_D: 1,4531. — Chlorhydrat. Krystallinisch. Luftbeständig.

Acetylverbindung $C_{12}H_{23}ON = C_{10}H_{19}.NH(CO.CH_3)$. *B.* Beim Kochen von Thujamenthylamin mit Acetanhydrid (WALLACH, A. 323, 354). — Krystalle (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 128—129°.

Harnstoff aus Thujamenthylamin $C_{11}H_{22}ON_2 = C_{10}H_{19}.NH.CO.NH_2$. Krystalle (aus Methylalkohol + Aether). Schmelzp.: 205—206° (W., A. 323, 355).

Phenylharnstoff aus Thujamenthylamin $C_{17}H_{26}ON_2 = C_{10}H_{19}.NH.CO.NH.C_6H_5$. Allmählich erhärtende, aber nicht krystallisirende Masse (W., A. 323, 355).

Phenylthioharnstoff aus Thujamenthylamin $C_{17}H_{26}N_2S = C_{10}H_{19}.NH.CS.NH.C_6H_5$. Krystalle (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 112° (W., A. 323, 355).

Benzoylverbindung des Thujamenthylamins $C_{17}H_{25}ON = C_{10}H_{19}.NH(CO.C_6H_5)$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 106—107° (W., A. 323, 354).

9) ***Base*** $C_{10}H_{21}N$ ***aus Thujamenthonisoxim.*** *B.* Aus Thujamenthonisoxim (Hptw. Bd. III, S. 485, Z. 6 v. o.) durch Reduction mittels Natriums in amylalkoholischer Lösung (WALLACH, A. 324, 289). — Kp: 200—203°. — $C_{10}H_{21}N.HCl$. Weisse, luftbeständige Verbindung. — $(C_{10}H_{21}N.HCl)_2PtCl_4$. Krystalle (aus salzsäurehaltigem, absolutem Alkohol). Fast unlöslich in Alkohol und in Wasser.

Nitrosoverbindung $C_{10}H_{20}ON_2$. *B.* Aus dem Chlorhydrat und 1 Mol. $NaNO_2$ in wässeriger Lösung beim Erwärmen (W., A. 324, 291). — Oelig.

Chlormethylat des Methylderivats $C_{12}H_{26}NCl = C_{11}H_{23}N.CH_3Cl$. Zerfliesslich (WALLACH, A. 324, 291). — $(C_{12}H_{26}NCl)_2PtCl_4$. Schwer löslicher Niederschlag.

Jodmethylat des Methylderivats $C_{12}H_{26}NJ = C_{11}H_{23}N.CH_3J$. Blättchen (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 202—203°. Unlöslich in Natronlauge (W., A. 324, 290).

Benzoylverbindung der Base $C_{10}H_{21}N$: $C_{17}H_{25}ON$. Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 95° (WALLACH, A. 324, 290).

10) ***Base*** $C_{10}H_{21}N$ ***(γ-Methyl-α'-Isopropyl-Hexamethylenimin?)***

$$\begin{matrix} CH_3.CH—CH_2—CH_2 \\ CH_2.CH_2.CH(C_3H_7) \end{matrix} > NH?$$

B. Neben einer Oxybase $C_{10}H_{23}ON$ bei der Reduction des Menthonisoxims (Spl. Bd. III, S. 348) in Amylalkohol mit Natrium (WALLACH, JÄGER, A. 324, 301). — Piperidinartig riechende Flüssigkeit. Siedet zwischen 200—205°. Flüchtig mit Wasserdampf. — $C_{10}H_{21}N.HCl$. Fest. — $(C_{10}H_{21}N.HCl)_2PtCl_4$. Krystalle. Schmelzpunkt 130°.

Chlormethylat des Methylderivats $C_{12}H_{26}NCl = C_{11}H_{23}N.CH_3Cl$. — $C_{12}H_{26}NCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 114° (WALLACH, JÄGER, A. 324, 303).

Jodmethylat des Methylderivats $C_{12}H_{26}NJ = C_{11}H_{23}N.CH_3J$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 236° (W., J., A. 324, 302).

11) ***Menthonylamin*** *s. Hptw. Bd. IV, S. 60 und Spl. Bd. IV, S. 62.*

8. *Basen $C_{11}H_{23}N$ (S. 43).

2) ***2,2-Dimethyl-6-Isobutylpiperidin***

$$\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2 \\ (CH_3)_2CH.CH_2.CH.NH.C(CH_3)_2 \end{matrix}$$

4-Benzoyloxyderivat, Benzoylderivat des stabilen Isovalerdiacetonalkamins

$$C_{18}H_{27}O_2N = \begin{matrix} CH_2.CH(O.CO.C_6H_5).CH_2 \\ (CH_3)_2CH.CH_2.CH——NH——C(CH_3)_2 \end{matrix}$$

B. Beim Erhitzen des trockenen salzsauren Salzes des stabilen Isovalerdiacetonalkamins mit Benzoylchlorid auf ca. 180° (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 97009; C. 1898 II, 237). — Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 65—66°. — Das Chlorhydrat bildet Kryställchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

N-Alkylderivate s. Ch. F. SCH., D.R.P. 102235; C. 1899 I, 1262.

9. *Basen $C_{13}H_{27}N$ (S. 43—44).

2) ***2,2-Dimethyl-6-Normalhexyl-Piperidin***

$$\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2 \\ C_6H_{13}.CH.NH.C(CH_3)_2 \end{matrix}$$

4-Benzoyloxyderivat, Benzoylderivat des stabilen Oenanthdiacetonalkamins $C_{20}H_{31}O_2N = C_6H_5.CO.O.C_{13}H_{25}:NH$. *B.* Durch Benzoylirung des stabilen Oenanthdiacetonalkamins (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 97009; C. 1898 II, 237). — Gelbes Oel. — Das Chlorhydrat bildet hygroskopische Kryställchen. Sehr wenig löslich in Wasser.

Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigester. — $^*Cu(C_6H_{10}O_2N)_2$. Hellblaue Nadeln (aus Chloroform + Aether). Schmelzp.: 209—210° (unter Zersetzung).

Hygrinsäureäthylester $C_8H_{15}O_2N = CH_3.N<C_4H_7.CO_2.C_2H_5$. Oel. Kp_{18}: 75—76° (W., E., *A.* **326**, 126). Reagirt stark alkalisch. Sehr leicht löslich in kaltem, ziemlich schwer in heissem Wasser. — $C_8H_{15}O_2N.HAuCl_4$. Säulchen. Schmelzp.: 110,5°.

Hygrinsäurejodmethylat $C_7H_{14}O_2NJ = HO_2C.C_4H_7>N(CH_3)_2J$. *B.* Das Natriumsalz entsteht durch Einkochen der Jodmethylate des N-Methylpyrrolidin-α-Carbonsäureesters (s. o.) und -α,α-Dicarbonsäurediäthylesters (S. 43) mit Natronlauge (W., *B.* **33**, 1166). — $Na.C_7H_{13}O_2NJ$. Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 213—214°.

Jodmethylat des Hygrinsäureäthylesters $C_9H_{18}O_2NJ = C_2H_5.O_2C.C_4H_7>N(CH_3)_2J$. *B.* Aus Hygrinsäureester (s. o.) und CH_3J bei gewöhnlicher Temperatur (W., E., *A.* **326**, 126). — Farblose Prismen (aus Alkohol + wasserfreiem Aether). Schmelzpunkt: 88—89°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Essigester, unlöslich in Aether. Wird beim Kochen mit Natronlauge verseift unter Bildung des Natriumsalzes des Hygrinsäurejodmethylates (s. o.).

Hygrinsäure-Methylamid $C_7H_{14}ON_2 = CH_3.NH.CO.C_4H_7>N.CH_3$. *B.* Entsteht als Nebenproduct bei der Darstellung des Bismethylamids, sowie des Diäthylesters der N-Methylpyrrolidin-α,α-Dicarbonsäure (S. 43, 44) (W., E., *A.* **326**, 119). Beim Erhitzen des Monomethylamids (S. 44) der Methylpyrrolidindicarbonsäure über seinen Schmelzpunkt oder bei längerem Kochen in wässeriger Lösung (W., E.). — Farblose, sehr hygroskopische Nadeln (aus niedrig siedendem Petroleumäther). Schmelzp.: 44—46°. Siedet unzersetzt und ist unter vermindertem Drucke auch bei gewöhnlicher Temperatur leicht flüchtig. Sehr leicht löslich in Wasser und fast allen organischen Flüssigkeiten. Reagirt stark alkalisch. — $C_7H_{14}ON_2.HAuCl_4$. Dunkelgelbe, rhomboïdische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 149—150°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_7H_{14}ON_2)_2.H_2PtCl_6$. Orangerothe Prismen aus Wasser oder Spiesse aus Alkohol. Schmelzp.: 197—198° (unter Zersetzung). Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in kaltem Alkohol. — Pikrat $C_7H_{14}ON_2.C_6H_3O_7N_3$. Prismen und rhomboïdische Tafeln (aus Wasser oder Alkohol). Schmelzp.: 214—216° (unter Schwärzung). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Carbanilsäurederivat der Pyrrolidin-α-Carbonsäure $C_{12}H_{14}O_3N_2 = H_2C<\begin{matrix}CH_2.CH.CO_2H\\ CH_2.N.CO.NH.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Aus Pyrrolidin-α-Carbonsäure und Phenylisocyanat in alkalischer Lösung (E. FISCHER, *B.* **34**, 459). — Krystalle aus Aceton. Schmilzt gegen 170° unter Aufschäumen. Ziemlich schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aceton.

Anhydrid des Carbanilsäurederivats $C_{12}H_{12}O_2N_2 = H_2C<\begin{matrix}CH_2.CH.CO\\ CH_2.N-CO\end{matrix}>N.C_6H_5$. *B.* Aus dem Carbanilsäurederivat der Pyrrolidin-α-Carbonsäure (s. o.) durch Schmelzen oder Lösen in heisser 25%iger Salzsäure und Eindampfen zur Trockne (E. F., *B.* **34**, 460). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 118° (corr.). Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, schwerer in Aether.

b) l-Pyrrolidin-α-Carbonsäure. *B.* Bei der Zersetzung von Caseïn mit rauchender Salzsäure (E. FISCHER *H.* **33**, 166) oder mit Alkali (E. F., *H.* **35**, 227). Bei der Zersetzung von Eieralbumin oder von Leim mittels Salzsäure (E. F., *H.* **33**, 412; E. F., LEVENE, ADERS, *H.* **35**, 74). Bei der Hydrolyse der Hornsubstanz mit Salzsäure (E. F., DÖRPINGHAUS, *H.* **36**, 462). — Nadeln. Schmelzp.: 203—206°. $[\alpha]_D^{20}$ in wässeriger Lösung (c = 1,39): —77,40°; in salzsaurer Lösung: —46,53°; in alkalischer Lösung: —83,48°. Wird durch 5-stdg. Erhitzen mit Baryt auf 140—145° racemisirt.

Anhydrid des Carbanilsäurederivates $C_{12}H_{12}O_2N_2 = CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH.CO\\ CH_2.N-CO\end{matrix}>N.C_6H_5$. Prismen aus warmem Alkohol oder Aceton. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 143° (E. FISCHER, *H.* **33**, 167). Leicht löslich in warmem Alkohol und Aceton, ziemlich schwer in Wasser, schwer in Aether. $[\alpha]_D^{20}$: —47,60° (0,3956 g in 4,4886 g 20%iger Salzsäure) (E. F., DÖRPINGHAUS, *H.* **36**, 471).

β-Naphtalinsulfonsäurederivat $C_{15}H_{15}O_4NS = CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH.CO_2H\\ CH_2.N.SO_2.C_{10}H_7\end{matrix}$. Blättchen mit $1H_2O$ (aus verdünntem Alkohol oder Wasser). Sintert bei 80°, schmilzt bei 138,7° (corr.). Wird bei 90° wasserfrei und schmilzt dann bei 188° (corr.). Löst sich in ca. 130 Thln. siedendem Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Aether (E. F., BERGELL, *B.* **35**, 3783).

2. *Säuren $C_6H_{11}O_2N$ (S. 44—45).

1) *Piperidincarbonsäure(3), Hexahydronikotinsäure

$NH<\begin{matrix}CH_2 - CH_2\\CH_2.CH(CO_2H)\end{matrix}>CH_2$ (S. 44). *N-Methylhexahydronikotinsäuremethylester, [illegible] $C_8H_{15}O_2N = CH_3.N:C_5H_9.CO_2.CH_3$ (S. 44). B. Aus Dihydroarekaidin [illegible] IV S. 44), $CH_3.OH$ und Salzsäure (JAHNS, Ar. 229, 688). — Alkalisch [illegible] Flüssigkeit. [illegible] Mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether. — [illegible] Prismen. — $C_8H_{15}O_2N.HBr$. Krystallwarzen.

[illegible] $C_9H_{18}O_2NCl = (CH_3)_2N(Cl)<C_5H_9.CO_2.CH_3$. — $C_9H_{18}O_2NCl.AuCl_3$. [illegible] Prismen. Schmelzp.: 111—112°. Ziemlich leicht löslich in heissem, sehr wenig in kaltem Wasser (WILLSTÄTTER, B. 30, 730).

[illegible] $C_9H_{18}O_2NJ$. Schmelzp.: 155—156°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Methylalkohol (W., B. 30, 730).

3) *Hexahydropikolinsäure, α-Pipekolinsäure, Piperidincarbonsäure(2)

$NH<\begin{matrix}CH_2 - CH_2\\CH(CO_2H).CH_2\end{matrix}>CH_2$ (S. 45). a) *Inactive Säure (S. 45). B. { . . . . durch [illegible] von [illegible] . . (LADENBURG, B. 24, 640}; MENDE, B. 29, 2887). — [illegible] mit Hülfe der Bitartrate in die activen Componenten (s. u.) zerlegen.

b) [illegible] Säure. [illegible] aus Alkohol. Schmelzp.: 270°. Leicht löslich in Wasser und [illegible] [illegible] wässerige Lösung dreht bei 25° im 100 mm-Rohre 3,68° nach [illegible] (MENDE, B. 29, [illegible]). — d-Tartrat $C_{10}H_{17}O_8N$. Krystalle. Schmelzp.: 187°.

c) [illegible] Säure. B. Durch Oxydation von Conydrin oder Pseudoconydrin (S. 30) mit Chromsäure in verdünnter Schwefelsäure (WILLSTÄTTER, B. 34, 3168). — Prismen oder [illegible] (aus Alkohol + Aether). Sublimirt in sechseckigen Blättchen (W.). Schmelzp.: [illegible] (MENDE, B. 29, [illegible]). Sehr leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, schwer in absolutem Alkohol, fast unlöslich in Aceton und Chloroform, unlöslich in Aether. Reagirt neutral. Dreht in 9,92%iger wässeriger Lösung bei 25° im 100 mm-Rohre [illegible] nach links (M.). — $C_6H_{11}O_2N.HCl$. Nädelchen oder Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. [illegible] 256—258° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser (W.). — $(C_6H_{11}O_2N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Prismen. Leicht löslich (W.). — $Cu(C_6H_{10}O_2N)_2 + 3H_2O$. [illegible] Blättchen aus Wasser. Beginnt bei 120° sich zu zersetzen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser mit tiefviolettblauer Farbe. Wandelt sich beim [illegible] mit Alkohol in [illegible], in Alkohol ziemlich schwer lösliche Nädelchen der Zusammensetzung $Cu(C_6H_{10}O_2N)_2 + C_2H_6O$ um, die langsam im Vacuum, rasch bei 105° alkoholfrei werden (W.). — l-Tartrat. Schmelzp.: 187° (M.).

3. *Säuren $C_7H_{13}O_2N$ (S. 45—46).

S. 46, [illegible] die Structurformel muss lauten: $NH<\begin{matrix}CH(CH_3)-CH_2\\CH_2.CH(CO_2H)\end{matrix}>CH_2$.

[illegible] Piperidylessigsäure, 2-Aethylsäure-Piperidin $C_5H_{10}>N.CH_2.CO_2H$. B. Durch [illegible] von [illegible] (S. 25) mit 5%iger schwefelsaurer Chromsäurelösung [illegible] (B. 35, [illegible]). — Nadelchen. Schmilzt bei 214° unter Entwickelung von CO_2. — Chlorhydrat. Krystalle (aus wenig Alkohol). Schmelzp.: 180—182°. [illegible] in Wasser. — Platinsalz. Hellgelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 203° [illegible] Löslich [illegible] in Wasser, sehr wenig in Alkohol.

[illegible] Tetramethylpyrrolidincarbonsäure(3), α-Tetramethylpyrrolidin-β-Carbonsäure $C_9H_{17}O_2N$ = [illegible]

[illegible] $C_9H_{18}ON_2$ = [illegible] $CO.NH_2$. B. Durch Reduction von 2,2,5,5-Tetramethyl-[illegible] mit Natriumamalgam und Wasser (PAULY, ROSSBACH, [illegible] C. 1900 II [illegible]). — Schmelzp.: 129—130°. Kp_{13}: 157° [illegible] in kaltem Wasser, Toluol und Aether, leicht in [illegible] Wasser [illegible]. — $(C_9H_{18}ON_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbige [illegible] in Wasser. — $C_9H_{18}ON_2.HAuCl_4$. Goldgelbe flache [illegible] Wasser. Schmelzp.: 210°. — $C_9H_{18}ON_2.HBr$. [illegible] — Pikrat. Prismen. Schmelzp.: 189°.

[illegible] N_3 = $ON.N<C_8H_{15}.CO.NH_2$. Nadeln aus Wasser. [illegible]

[illegible] $C_8H_{15}.CO.NH.CH_3$. Schmelzp.: 50°. Sehr hygroskopisch [illegible]

N-Methyl-α-Tetramethylpyrrolidin-β-Carbonsäureamid $C_{10}H_{20}ON_2$ = $CH_3.N<C_4H_{4}(CH_3)_4.CO.NH_2$. *B.* Durch Einwirkung von CH_3J auf das in Methylalkohol gelöste Amid der Tetramethylpyrrolidincarbonsäure (S. 40) oder durch Reduction des 1,2,2,5,5-Pentamethylpyrrolincarbonsäure(3)-Amids (S. 64—65) (PAULY, ROSSBACH, *B.* **32**, 2010; D.R.P. 109346, 109349; *C.* **1900** II, 405, 406). — Nadeln (aus Aceton oder Benzol). Schmelzp.: [illegible]. Kp_{11}: 165—167°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Benzol. Hält energisch Wasser zurück. — Goldsalz. Quadratische Täfelchen aus Wasser. Schmelzp.: 172°. — Platinsalz. Braune mikroskopische Stäbchen. Schmelzp.: 227°. Zersetzt sich leicht. — $C_{10}H_{20}ON_2.HJ$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: über 250°. Schwer löslich in Alkohol. — Pikrat $C_{10}H_{20}ON_2.C_6H_3O_7N_3$. Nädelchen. Schmelzp.: 160°.

N-Methyl-α-Tetramethylpyrrolidin-β-Carbonsäuremethylamid $C_{11}H_{22}ON_2$ = $CH_3.N<C_8H_{15}.CO.NH.CH_3$. Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 100° (P., D.R.P. 109346, 109349; *C.* **1900** II, 405, 406).

Säuren mit drei Atomen Sauerstoff.

1. Oxypyrrolidin-α-Carbonsäure $C_5H_9O_3N$ = $HN<C_4H_6(OH).CO_2H$. *B.* Bei der Hydrolyse des Leimes (E. FISCHER, *B.* **35**, 2660). — Rhombische (v. WOLFF) Tafeln (aus warmem Wasser). Zersetzt sich gegen 270° unter Aufschäumen. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. Die wässerige Lösung schmeckt stark süss. $[\alpha]_D^{20}$: [illegible] (in Wasser; p = 9,328). Wird von HJ + Phosphor zu Pyrrolidin-α-Carbonsäure (S. 58) reducirt. — Das in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer lösliche, tief blaue Kupfersalz krystallisirt schwer.

Phenylisocyanat-Verbindung, Carbanilsäure-Derivat $C_{12}H_{14}O_4N_2$. Nädelchen bezw. Blättchen (aus Alkohol + Aether). Schmilzt gegen 175° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Wasser (E. FISCHER, *B.* **35**, 2663).

β-Naphtalinsulfonsäure-Derivat $C_{15}H_{15}O_5NS$. *B.* Durch Schütteln der Oxypyrrolidin-α-Carbonsäure mit β-Naphtalinsulfochlorid (Spl. Bd. II, S. 101) in verdünntem Alkali (E. F., BERGELL, *B.* **35**, 3785). — Blättchen mit $1H_2O$ aus Wasser, die bei 86° sintern und bei 91—92° (corr.) schmelzen. Löslich in ca. 25 Thln. siedendem Wasser.

2. 2,6-Dimethylpiperidon(4)-Carbonsäure(2) $C_8H_{13}O_3N$ = $CO<\begin{matrix}CH_2.C(CH_3).CO_2H \\ CH_2.CH(CH_3)\end{matrix}>NH$.

Oxim der **N-Oxy-2,6-Dimethylpiperidon(4)-Carbonsäure(2)** $C_8H_{14}O_4N_2$ = $HO.N:C<\begin{matrix}CH_2.C(CH_3).CO_2H \\ CH_2.CH.CH_3\end{matrix}>NH$. *B.* Durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf acetondibrenztraubensaures Kalium in wässeriger Lösung (DÖBNER, *B.* **31**, 684). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 209°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Alkalicarbonaten und auch Säuren.

3. Säuren $C_9H_{17}O_3N$.

1) *2,2,5,5-Tetramethyl-3-Oxypyrrolidincarbonsäure(3):*

$$\begin{matrix} CH_2-C(OH)CO \\ (CH_3)_2C.NH.C(CH_3)_2 \quad | \\ H \frown\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!-\, O \end{matrix}$$

B. Aus ihrem Nitril (s. u.) durch Verseifen mit conc. Salzsäure bei sehr niederer Temperatur (PAULY, *A.* **322**, 118). — Leicht löslich in Wasser. — $C_9H_{17}O_3N.HCl + H_2O$. Prismen oder sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 226°. Leicht löslich in heissem Wasser.

Nitril $C_9H_{16}ON_2$ = $\begin{matrix}CH_2-C(OH).CN \\ (CH_3)_2C.NH.C(CH_3)_2\end{matrix}$. *B.* Aus 3-Keto-2,2,5,5-Tetramethylpyrrolidinchlorhydrat (S. 56) und Cyankalium (P., BOEHM, *B.* **34**, 2290; P., *A.* **322**, 116). — Mikroskopische Täfelchen. Schmelzp.: 188°. Sublimirt leicht in der Wärme. Fast unlöslich in Wasser. Sehr zersetzlich. Zerfällt beim Erwärmen, sowie bei Einwirkung von Säuren, leicht in seine Componenten.

2) *2,2,6-Trimethyl-4-Oxypiperidincarbonsäure(4)*

$NH<\begin{matrix}CH(CH_3).CH_2 \\ C(CH_3)_2-CH_2\end{matrix}>C(OH).CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Vinyldiacetonamincyanhydrin (s. u.) mit conc. Salzsäure (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 91121; *Frdl.* IV, 1220). — Krystallinisches Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen. Schwer löslich.

Nitril, Vinyldiacetonamincyanhydrin $C_9H_{16}ON_2$ = $NH<C_8H_{14}(OH).CN$. *B.* Aus Vinyldiacetonamin (Spl. Bd. I, S. 498), Cyankalium und Salzsäure (Ch. F. SCH., D.R.P. 91121; *Frdl.* IV, 1217). — Nadelbüschel aus Alkohol. Schmelzp.: 132°.

1, 2, 2, 6 - Tetramethyl - 4 - Benzoyloxypiperidincarbonsäure (4) - Methylest $C_{18}H_{25}O_4N$ = $CH_3.N<C_8H_{14}(O.CO.C_6H_5).CO_2.CH_3$. Nädelchen aus Petroleumäthe Schmelzp.: 101—101,5° (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 90245; *Frdl.* IV, 1224). Wir wie Cocain local anästhesirend (VINCI, *C.* 1897 I, 1217).

1, 2, 2, 6 - Tetramethyl - 4 - p - Toluyloxypiperidincarbonsäure (4) - Methylest $C_{19}H_{27}O_4N$ = $CH_3.N<C_8H_{14}(O.CO.C_7H_7).CO_2.CH_3$. Krystallinisch. Schmelzp.: ca. 11 (Ch. F. SCH., D.R.P. 92589; *Frdl.* IV, 1227).

4. 2,2,6,6-Tetramethyl-4-Oxypiperidincarbonsäure(4) $C_{10}H_{19}O_3N$ =

$NH<\begin{matrix}C(CH_3)_2.CH_2\\C(CH_3)_2.CH_2\end{matrix}>C(OH).CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Triacetonamincyanhydrin (s. u mit conc. Salzsäure (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 91121; *Frdl.* IV, 1219). — Krysta pulver. Schmilzt bei 285° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich.

Methylester $C_{11}H_{21}O_3N$ = $NH<C_9H_{16}(OH).CO_2.CH_3$. Krystalle. Schmelzp.: 6 bis 70°. Leicht löslich. Wird von siedendem Wasser verseift (Ch. F. SCH., D.R. 90245; *Frdl.* IV, 1222). — Chlorhydrat. Derbe Krystalle.

Aethylester $C_{12}H_{23}O_3N$. Compacte Krystalle. Schmelzp.: 96—97° (Ch. F. SCH.).

Nitril, Triacetonamincyanhydrin $C_{10}H_{18}ON_2$ = $NH<C_9H_{16}(OH)CN$. *B.* Dur Zufügen von Salzsäure zu einer eisgekühlten wässerigen Lösung von Triacetonamin (S Bd. I, S. 500) und Cyankalium (Ch. F. SCHERING, D.R.P. 91122; *Frdl.* IV, 1216). — Pyramidenförmige Krystalle aus Alkohol. Schmilzt bei 136° unter Gasentwickelung.

Methyliminoäther $C_{11}H_{22}O_2N_2$ = $NH<C_9H_{16}(OH).C(:NH).O.CH_3$. *B.* Durch Ei leiten von Salzsäure in eine eisgekühlte methylalkoholische Lösung von Triacetonami cyanhydrin (s. o.) (Ch. F. SCH., D.R.P. 91081; *Frdl.* IV, 1218). — Nädelchen aus Aeth Schmelzp.: 160°.

Der analoge Aethyliminoäther schmilzt bei 159°.

1, 2, 2, 6, 6-Pentamethyl-4-Oxypiperidincarbonsäure(4) $C_{11}H_{21}O_3N$ = CH_3 $N<C_9H_{16}(OH).CO_2H$. Rhombische (TIETZE, *C* 1898 II, 1081) Krystalle aus Wasser. Ze setzen sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 9112 *Frdl.* IV, 1219).

Methylester $C_{12}H_{23}O_3N$ = $CH_3.N<C_9H_{16}(OH).CO_2.CH_3$. Kp_{40}: 170°. Kp_{760}: 26 (Ch. F. Sch., D.R.P. 92589; *Frdl.* IV, 1226).

Methylester der Methyläthersäure, 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-Methoxypipe ridincarbonsäure(4)-Methylester $C_{13}H_{25}O_3N$ = $CH_3.N<C_9H_{16}(O.CH_3).CO_2.CH_3$. O (Ch. F. SCH., D.R.P. 106492; *C.* 1900 I, 1081).

1, 2, 2, 6, 6 - Pentamethyl - 4 - Acetoxypiperidincarbonsäure(4) - Methylest $C_{14}H_{25}O_4N$ = $CH_3.N<C_9H_{16}(O.CO.CH_3).CO_2.CH_3$. Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 6 (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 92589; *Frdl.* IV, 1226).

Carbanilsäurederivat des 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-Oxypiperidincarbo säure(4)-Methylesters $C_{19}H_{28}O_4N_2$ = $CH_3.N<C_9H_{16}(O.CO.NH.C_6H_5).CO_2.CH_3$. *B.* A der Natriumverbindung des Esters (s. o.) durch Phenylcarbaminsäurechlorid (Ch. F. Sc D.R.P. 106492, *C.* 1900 I, 1081). — Schmelzp.: 132—133°.

2, 2, 6, 6 - Tetramethyl - 4 - Benzoyloxypiperidincarbonsäure(4) $C_{17}H_{23}O_4N$ = $NH<C_9H_{16}(O.CO.C_6H_5).CO_2H$. Krystallinisches Pulver. Zersetzt sich beim Erhitz (Ch. F. SCH., D.R.P. 92588; *Frdl.* IV, 1225).

Methylester $C_{18}H_{25}O_4N$ = $NH<C_9H_{16}(O.C_7H_5O).CO_2.CH_3$. *B.* Durch Erhitz gleicher Mengen Tetramethyl-Oxypiperidincarbonsäuremethylester (s. o.) und Benzoy chlorid mit etwas Chlorzink auf 140—145° (Ch. F. SCH., D.R.P. 90245; *Frdl.* IV, 122 — Prismen aus Ligroin. Schmelzp.: 91—92°. Sehr leicht löslich. — Ameisensaure Salz. Krystalle. Löslich in 4 Thln. Wasser.

1, 2, 2, 6, 6 - Pentamethyl - 4 - Benzoyloxypiperidincarbonsäure(4) $C_{18}H_{25}O_4N$ = $CH_3.N<C_9H_{16}(O.CO.C_6H_5).CO_2H$. — Chlorhydrat. Nadeln. Sehr wenig löslich Wasser (Ch. F. SCH., D.R.P. 92588; *Frdl.* IV, 1225).

Methylester, α-Eucaïn $C_{19}H_{27}O_4N$ = $CH_3.N<C_9H_{16}(O.CO.C_6H_5).CO_2.CH_3$. Krystall Schmelzp.: 104—105° (Ch. F. SCH., D.R.P. 90245; *Frdl.* IV, 1224); 103° (PARSONS, A Soc. 23, 887). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aether und Petroleumäther. Ve halten gegen verschiedene Reagentien: P. — Unterscheidung von β-Eucaïn (S. 8 und Cocaïn: KJ (1:10) giebt in verdünnter Lösung von α-Eucaïnchlorhydrat weiss seidige Fällung. — Die mit Ammoniak entstehende Fällung ist unlöslich im Ueberschu des Fällungsmittels. — Die in α-Eucaïnlösungen durch conc. Kaliumbichromatlösun hervorgebrachte citronengelbe Fällung ist fast unlöslich in Wasser und Salzsäure, währe die in Cocaïn- und β-Eucaïn-Lösungen entstehenden Fällungen darin löslich sind (P.). — Chlorhydrat. Rosetten kleiner Krystalle. Schmelzp.: ca. 200° (unter Zersetzung

Lösung in ca. 10 Thln. kaltem, leichter löslich in heissem Wasser. 10 g erfordern zur Lösung 8—9 g Alkohol. Schwer löslich in Aether.

Aethylester $C_{21}H_{31}O_4N$. Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 90° (Ch. F. Sch.).

1-Aethyl-2,2,6,6-Tetramethyl-4-Benzoyloxypiperidincarbonsäure(4)-Methylester $C_{20}H_{29}O_4N = C_2H_5.N < C_9H_{16}(O.CO.C_6H_5).CO_2.CH_3$. Prismen aus Ligroïn. Schmelzpunkt: 94° (Chem. Fabr. Schering, D.R.P. 90245; *Frdl.* IV, 1224).

1-Aethyl-2,2,6,6-Tetramethyl-4-Benzoyloxypiperidincarbonsäure(4)-Aethylester $C_{21}H_{31}O_4N$. Compacte Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 91—92° (Ch. F. Sch.).

1-Propyl-2,2,6,6-Tetramethyl-4-Benzoyloxypiperidincarbonsäure(4)-Methylester $C_{21}H_{31}O_4N = C_3H_7.N < C_9H_{16}(O.CO.C_6H_5).CO_2.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 95° (Ch. F., Sch., D.R.P. 90245; *Frdl.* IV, 1224).

1-Allyl-2,2,6,6-Tetramethyl-4-Benzoyloxypiperidincarbonsäure(4)-Methylester $C_{21}H_{29}O_4N = C_3H_5.N < C_9H_{16}(O.CO.C_6H_5).CO_2.CH_3$. Amorphes Pulver. Schmelzp.: 91° (Ch. F. Sch., D.R.P. 90245; *Frdl.* IV, 1224).

2,2,6,6-Tetramethyl-4-Toluyloxypiperidincarbonsäure(4)-Methylester $C_{19}H_{27}O_4N = NH < C_9H_{16}(O.CO.C_7H_7).CO_2.CH_3$. a) o-Toluylsäurederivat. Schmelzp.: ca. 90° (Ch. F. Sch., D.R.P. 92589; *Frdl.* IV, 1225).

b) p-Toluylsäurederivat. Schmelzp.: ca. 116° (Ch. F. Sch.).

1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-Toluyloxypiperidincarbonsäure(4)-Methylester $C_{20}H_{29}O_4N = CH_3.N < C_9H_{16}(O.CO.C_7H_7).CO_2.CH_3$. a) o-Toluylsäurederivat. Schmelzpunkt ca. 92° (Ch. F. Sch., D.R.P. 92589; *Frdl.* IV, 1226).

b) m-Toluylsäurederivat. Schmelzp.: ca. 104° (Ch. F. Sch.).

c) p-Toluylsäurederivat. Schmelzp.: ca. 122° (Ch. F. Sch.).

1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-Phenylchloracetoxypiperidincarbonsäure(4)-Methylester $C_{20}H_{28}O_4NCl = CH_3.N < C_9H_{16}(O.CO.CHCl.C_6H_5).CO_2.CH_3$. Schmelzp.: 120—121° (Ch. F. Sch., D.R.P. 92589; *Frdl.* IV, 1226).

Die analoge Phenylbromacetylverbindung $C_{20}H_{28}O_4NBr$ bildet Krystalle (aus Aether) vom Schmelzp.: 117—118° (Ch. F. Sch.).

1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-Cinnamoyloxypiperidincarbonsäure(4)-Methylester $C_{21}H_{29}O_4N = CH_3.N < C_9H_{16}(O.CO.CH:CH.C_6H_5).CO_2.CH_3$. Krystalle. Schmelzp.: 125° bis 126° (Ch. F. Sch., D.R.P. 92589; *Frdl.* IV, 1226).

*Säuren mit vier Atomen Sauerstoff (*S. 46—47*, Nr. 4 u. 5).

Säuren $C_6H_9O_4N$.

1) ***Pyrrolidindicarbonsäure(2,2), Pyrrolidin-α,α-Dicarbonsäure***

$CH_2.NH.C(CO_2H)_2$
$CH_2 —— CH_2$
. **Diamid** $C_6H_{11}O_2N_3 = NH < C_4H_6(CO.NH_2)_2$. *B.* Durch Erhitzen von γ-Brompropylbrommalonsäurediäthylester mit methylalkoholischem Ammoniak auf 140° (Willstätter, *B.* **33**, 1164; W., Ettlinger, *A.* **326**, 101). — Rhombische (Gossner) Tafeln. Schmelzp.: 162—162,5°. Sehr leicht löslich in heissem Alkohol, Chloroform und Aceton, unlöslich in Aether und Benzol. Verflüchtigt sich bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung. Die überhitzten Dämpfe röthen einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspahn. Giebt mit $HgCl_2$ einen in heissem Wasser löslichen Niederschlag. — Golddoppelsalz. Spiesse oder rhombenförmige Tafeln. Schmelzp.: 180,5°. Sehr leicht löslich in heissem Wasser. — Pikrat $C_6H_{11}O_2N_3.C_6H_3O_7N_3$. Prismen. Schmelzp.: 234° bis 235° (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem, sehr wenig in kaltem Wasser, schwer in Alkohol.

1-Methylpyrrolidindicarbonsäure(2,2)-Diäthylester $C_{11}H_{19}O_4N$ =
$CH_2.N(CH_3).C(CO_2.C_2H_5)_2$
$CH_2 —— CH_2$
. *B.* Aus γ-Brompropyl-Brommalonester durch vorsichtige Behandlung mit 4—5 Mol. Methylamin in kalter Benzollösung (Willstätter, *B.* **33**, 1165; W., Ettlinger, *A.* **326**, 116). — Farbloses (schwach alkalisch reagirendes?) Oel. Kp_{18}: 130,5—131,5°. Mischbar mit Alkohol und Aether. Schwer löslich in kaltem, noch schwerer in warmem Wasser. Giebt mit Goldchlorid einen öligen Niederschlag. — Pikrat $C_{11}H_{19}O_4N.C_6H_3O_7N_3$. Rhombenförmige Täfelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 86—87°. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol.

Jodmethylat des Methylpyrrolidindicarbonsäureesters $C_{12}H_{22}O_4NJ = J(CH_3)_2N < C_4H_6(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Diäthylester (s. o.) und CH_3J durch mehrtägiges Stehen bei gewöhnlicher Temperatur (W., E., *A.* **326**, 127). — Rautenförmige Blättchen (aus Essigester). Schmelzp.: 98°. Aeusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr

und Wasser. Reagirt neutral auf Lackmus und Curcuma. Giebt mit Goldchlorid und Platinchlorid krystallinische Fällungen.

Jodmethylat des Dimethylesters $C_{10}H_{18}O_4NJ$. *B.* Durch Vereinigung des Esters (S. 44) mit CH_3J in der Kälte (W., L., *B.* 35, 2070). — Prismen aus Essigester. Schmelzpunkt: 120—120,5°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Methylalkohol und Chloroform. Wird durch Einwirkung von ätzenden Alkalien nicht verändert.

***Säuren** $C_7H_{11}O_4N$ (*S. 46—47, Nr.* 4).

1) ****Hexahydrocinchomeronsäure, Piperidindicarbonsäure(3,4)***

$NH<^{CH_2.CH(CO_2H)}_{CH_2 \text{——} CH_2}>CH.CO_2H$ (*S. 47, Z. 5 v. o.*). Die durch Hydrirung von Cinchomeronsäure (Hptw. Bd. IV, S. 163) erhaltene *Hexahydrocinchomeronsäure wird durch Erhitzen mit Kali auf 190—200° in dieselbe Säure (s. u.) umgelagert, welche auch aus der Loiponsäure durch Erhitzen mit Kali entsteht (Königs, *B.* 30, 1326).

S. 47, Z. 10 v. o. statt: „$Cu(C_7H_{10}NO_4)_2$" lies: „$Cu(C_7H_{10}NO_4)_2$".

Umgelagerte Hexahydrocinchomeronsäure. *B.* Durch Erhitzen der Loiponsäure (Spl. Bd. III, S. 636) oder der Hexahydrocinchomeronsäure mit Kali auf 190—200° (K., *B.* 30, 1326). — Krystalle aus Wasser. Schmilzt bei 268—270° unter Zersetzung (bei raschem Erhitzen Schmelzp.: 275°). Optisch inactiv. — $C_7H_{11}O_4N.HCl$. Monokline Krystalle ([illegible]). Schmelzp.: 240—242° (unter Zersetzung). — $C_7H_{11}O_4N.HAuCl_4$. Schmilzt bei [illegible]° unter Zersetzung.

Eine Hexahydrocinchomeronsäure ist auch die **Loiponsäure** (*Hptw. Bd. III, S. 843 und Spl. Bd. III, S. 636*).

***N-Methylhexahydrocinchomeronsäure** $C_8H_{13}O_4N = CH_3.N<C_5H_8(CO_2H)_2$ (*S. 47, Z. 5 v. u.*). *Darst.*: Skraup, Piccoli, *M.* 23, 274.

Diäthylester $C_{12}H_{21}O_4N = CH_3.N<C_5H_8(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Man verdampft die bei der Darstellung von Methylhexahydrocinchomeronsäure (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 47) aus Apophyllensäure (Hptw. Bd. IV, S. 165) erhaltene entzinnte Lösung im Vacuum zur Trockne, löst den Rückstand in der 20-fachen Menge Alkohol und leitet Salzsäuregas ein (Sk., P., *M.* 23, 275). — Flüssigkeit von schwach aminartigem Geruch. Kp_{16}: 153—155°.

Jodmethylat des Diäthylesters $C_{13}H_{24}O_4NJ = J(CH_3)_2N<C_5H_8(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Beim kurzen Erwärmen der Componenten in methylalkoholischer Lösung (Sk., P., *M.* 23, 276). — Dreieckige Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 141° (Sintern bei 138°). Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Liefert beim Behandeln in alkoholischer Lösung mit Baryumhydroxyd in der Siedehitze Dimethylaminocyclopentancarbonsäure.

2) ***3-Methylpyrrolidindicarbonsäure(2,5)*** $\begin{matrix} H_3C.CH \text{——} CH_2 \\ HO_2C.CH.NH.CH.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von α,α'-Dibrom-β-Methyladipinsäurediäthylester mit methylalkoholischem Ammoniak auf 140° und Verseifen des Productes mit Baryt (Willstätter, v. Schubert, *B.* 32, 1291). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 239° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn. Die Säure erweist sich bei der Titration als einbasisch, die ölige, in Wasser leicht lösliche Nitrosoverbindung dagegen als zweibasisch. — $(C_7H_{11}O_4N)_2H_2PtCl_6$. Dreiseitige Täfelchen, die sich oberhalb 200° zersetzen, ohne zu schmelzen. — Kupfersalz. Blaue Krystallbüschel. Leicht löslich. — $Ag.C_7H_{10}O_4N$. In Wasser leicht lösliche Flocken.

3) ***Pyrrolidincarbonessigsäure*** $\begin{matrix} CH_2.CH.CH_2.CO_2H \\ | \quad >NH \\ CH_2.CH.CO_2H \end{matrix}$. **N-Methylpyrrolidincarbonessigsäure** $C_8H_{13}O_4N = \begin{matrix} CH_2.CH.CH_2.CO_2H \\ | \quad >N(CH_3)H \\ CH_2.CH.CO.O \end{matrix}$ *ist die* **Tropinsäure**, *vgl. Spl. Bd. III, S. 614—615.*

4) ***Piperidindicarbonsäure(2,6)*** $CH_2<^{CH_2.CH(CO_2H)}_{CH_2.CH(CO_2H)}>NH$. **a) α-Säure.** *B.* Durch Kochen des Diamids (s. u.) mit starkem Barytwasser (E. Fischer, *B.* 34, 2546). — Tafeln mit $1H_2O$ (aus verdünntem Alkohol oder sehr wenig Wasser). Wird bei 134° wasserfrei, schmilzt gegen 255° (corr.) unter Aufschäumen. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether. — $Cu.C_7H_9O_4N$. Hellblaue Krystalle aus Wasser.

Diamid $C_7H_{13}O_2N_3 = CH_2<^{CH_2.CH(CO.NH_2)}_{CH_2.CH(CO.NH_2)}>NH$. *B.* Neben der (stereo)isomeren β-Verbindung (S. 46) bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf 2,6-Dibrompimelinsäureester (E. F., *B.* 34, 2545). — Plättchen mit $1H_2O$ aus Wasser. Wird bei 109°

[illegible]

[illegible] Wasser. [illegible]
[illegible] Trage- [illegible]
[illegible] halten geg- [illegible]
[illegible] vom Be- [illegible]
[illegible]

[illegible] und
[illegible]

[illegible] Barometer [illegible]
[illegible]

[illegible]

[illegible] Wa- [illegible]

[illegible]

[illegible] Temp- [illegible]

von 190—265° neben Lutidindicarbonsäureester (Spl. zu Bd. IV, S. 168) (KNOEVENAGEL, FRIES, B. 35, 1789). Bei der Behandlung von Dihydrolutidindicarbonsäureester mit conc. Salzsäure neben Lutidincarbonsäureester; das Gemenge kann durch fractionirte Krystallisation mit Petroleumäther (Kp: 30—60°) in seine Bestandtheile zerlegt werden (KN., F.). Bei der Reduction von Nitrosohexahydrolutidincarbonsäureester (s. u.) mit Zinnchlorür und Salzsäure (KN., F.). — Weisse Würfel (aus 60%igem Alkohol). Schmelzp.: 92—94°. Leicht löslich in organischen Mitteln, schwer in Petroleumäther (1:2200 bei 17°). An der Luft unbeständig. Wird beim Erhitzen auf dem Wasserbade durch Sauerstoff oxydirt, ebenso durch $KMnO_4$ für sich, bei Gegenwart von Soda oder verdünnter Schwefelsäure. — Platindoppelsalz. Schmelzp.: 128° (unter Zersetzung).

Nitrosoverbindung des Diäthylesters $C_{13}H_{22}O_5N_2 = C_{13}H_{22}O_4N.NO$. *B.* Man versetzt eine Lösung von Hydrolutidindicarbonsäureester (S. 78—79) in kalter conc. Salzsäure mit einer wässerigen $NaNO_2$-Lösung und krystallisirt den ausgefallenen gelben Niederschlag aus Alkohol (KN., F., *B.* 35, 1794). — Schmelzp.: 54° (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Versuch, sie zu trocknen. Liefert durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure Hexahydrolutidindicarbonsäureester (s. o.).

Säure mit acht Atomen Sauerstoff.

Pyrrolidintetracarbonsäure(2,2,5,5) $C_8H_9O_8N = \frac{CH_2—CH_2}{(HO_2C)_2C.NH.C(CO_2H)_2}$.

N-Methylpyrrolidintetracarbonsäure-Tetramethylamid $C_{13}H_{23}O_4N_5 = \frac{CH_2 — CH_2}{(CH_3.NH.CO)_2C.N(CH_3).C(CO.NH.CH_3)_2}$. *B.* Aus α,α'-Dibrombutantetracarbonsäureester und 33%iger Lösung von Methylamin in Methylalkohol neben syrupösen Producten (WILLSTÄTTER, LESSING, *B.* 35, 2071). — Vierseitige Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 230° bis 230,5°. Schwer löslich in Wasser, Essigester und Benzol. Liefert beim Verseifen mit Baryt eine N-Methylpyrrolidindicarbonsäure vom Schmelzp.: 280—281°.

B. *Basen $C_nH_{2n-1}N$ (*S. 47—61*).

Vor I. Basen C_3H_5N.

Oxazolidon $C_3H_5O_2N = \frac{CH_2—O}{CH_2.NH}>CO$ bezw. $\frac{CH_2.O}{CH_2.N}>C.OH$ *s.* **Oxäthylcarbaminsäureanhydrid**, *Spl. Bd. I, S. 712.*

Thiazolin $C_3H_5NS = \frac{CH_2.S}{CH_2.N}>CH$. *Schwefelderivate desselben s. Hptw. Bd. I, S. 1262 und Spl. Bd. I, S. 718.*

Selenazolin $C_3H_5NSe = \frac{CH_2.Se}{CH_2.N}>CH$. *Als* **Oxyketoderivat** *kann das* **Dioxyselenazol** (*Hptw. Bd. IV, S. 63*) *aufgefasst werden.*

I. *Basen C_4H_7N (*S. 47—48*).

1) ****Pyrrolin*** (*S. 47—48*). Constitution nach CIAMICIAN, *B.* 34, 3954: $\frac{CH — CH}{CH_2.NH.CH_2}$. *B.* Durch Eintragen von Pyrrol (S. 66) in ein Reductionsgemisch von Metall und Säure (KNORR, RABE, D.R.P. 116335; *C.* 1901 I, 71). Aus Pyrrol durch elektrolytische Reduction der Suspension in verdünnter Schwefelsäure (DENNSTEDT, D.R.P. 127086; *C.* 1902 I, 338). — *Darst.* In ein Gemisch von 20 g Zinkstaub mit 50 ccm 20%iger Salzsäure lässt man 5 g Pyrrol eintropfen, fügt unter Schütteln 30—40 ccm rauchende Salzsäure hinzu, wobei man die Temperatur nicht über 20—25° steigen lässt; nach $1\frac{1}{2}$ Stunden wird mit Alkali übersättigt, die Base mit Dampf übergetrieben, das Destillat neutralisirt und eingedampft. Den Rückstand versetzt man mit Kalilauge (1:1), erhitzt zur Entfernung von Ammoniak am Rückflusskühler und destillirt dann das Pyrrolin ab, welches mit festem Kali aus dem Destillat abgeschieden und mit Baryumoxyd getrocknet wird (KN., R., *B.* 34, 3497; vgl. auch C., *B.* 34, 3952). — An der Luft rauchende Flüssigkeit. Kp_{748}: 90° (corr.). Sehr hygroskopisch. D^{20}_4: 0,9097. n_D^{20}: 1,4664. — *Platinsalz. Schmelzp.: 182° (unter Zersetzung). — Pikrolonat $C_4H_7N.C_{10}H_8O_5N_4$. Gelbe, rhombische Platten aus Alkohol. Bräunt sich bei 235°; schmilzt bei 260° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser.

[illegible] ähnlichem Druck. Riecht stark pyridinartig. Unter starker [illegible] er löslich. Löslich in Alkohol und Aether. Bräunt sich [illegible] + HCl zu N-α-Dimethylpyrrolidin (S. 20) reducirt. — [illegible] 59° schmelzen, sich aber schon vorher schwärzen. [illegible] Wasser. — $(C_6H_{11}N)_2H_2PtCl_6$. Krystalle aus Alko[illegible] 172—173° unter Aufbrausen schmelzen. Leicht

[illegible] CH_2 [illegible] CH_2 . **Dimethyl-α-Methylenpyrroli**[illegible]. *B.* Durch Einwirkung feuchten [illegible] N-Dimethylpyrrolidinium-Jodid oder [illegible] des Bromomethyl- oder Jodomethyl- [illegible] mit Alkalilauge (WILLSTÄTTER, *B.* **33**, 373; [illegible] bei der Destillation unter Wasserabspaltung Dimethyl- [illegible] Spl. Bd. IV, S. 6). — **Chlorid** $C_7H_{14}NCl$. Sehr zerfliess[illegible] Cl_4. Orangerothe, tafelförmige Krystalle (aus Wasser). Zersetzt [illegible] — $(C_7H_{14}NCl).AuCl_3$. Goldgelbe, mikroskopische Prismen oder Blättchen [illegible] Wasser). Schmelzp.: 226—227° (unter Zersetzung). — **Bromid** $C_7H_{14}NBr$. [illegible] aus Chloroform). Hygroskopisch. — **Jodid** $C_7H_{14}NJ$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 196° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser und kaltem Chloroform, wird aus letzterer Lösung beim Erwärmen (Handwärme) ölig abgeschieden. Geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in ein isomeres, ungesättigtes Jodid (s. u.) über.

Verbindung $C_7H_{14}NJ$. *B.* Aus Dimethyl-α-Methylenpyrrolidiniumjodid (s. o.) beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure (W., *B.* **33**, 378). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 232° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol.

Verbindung $C_7H_{14}NCl$. *B.* Aus dem entsprechenden Jodid (s. o.) durch AgCl (W., *B.* **33**, 379). — $(C_7H_{14}NCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich über 217°. Nicht löslich in Alkohol. — $(C_7H_{14}NCl).AuCl_3$. Blättchen oder Spiesse (aus Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, bei ca. 256° unter Zersetzung.

5) ***1,2,3,6-Tetrahydropyridin*** $\begin{matrix} CH_2.CH:CH \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ CH_2.NH.CH_2 \end{matrix}$. *B.* Durch Schmelzen der bei 187° bis 188° schmelzenden Piperidin-C-sulfonsäure (S. 13) mit Kali (PAAL, HUBALECK, *B.* **34**, 2761). — $C_5H_9N.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 141—142°. Schwer löslich in Wasser.

Benzoylderivat $C_{12}H_{13}ON = C_5H_8{>}N.CO.C_6H_5$. Gelbliches Oel (P., H.).

6) ***2,3,4,5-Tetrahydropyridin*** $N{<}^{CH_2.CH_2}_{CH.CH_2}{>}CH_2$. **6-Oxyderivat, Oxypiperidein** *s. Hptw. Bd. IV, S. 48, Z. 5 v. u.*

Lactamform des 6-Oxyderivats, α-**Piperidon** $NH{<}^{CH.CH_2}_{CO.CH_2}{>}CH_2$ *s. Hptw. Bd. I, S. 1200, Z. 15 v. o.*

Oxy-α-Piperidon $NH{<}^{CH_2.CH(OH)}_{CO\text{——}CH_2}{>}CH_2$ *s. Spl. Bd. I, S. 665.*

Oxim eines Diketopiperidons *s. Hptw. Bd. IV, S. 120, Z. 12 v. u.*

Pentachlor-α-Keto-N-Phenyl-γ-Piperidon $C_6H_5\,N{<}^{CHCl.CCl_2}_{CO\;\;CCl_2}{>}CO$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 120.*

Verbindungen* C_5H_9NS (S. 49). c) **2-Aethylthiazolin $\begin{matrix} CH_2.S \\ \vdots \\ CH_2.N \end{matrix}{>}C.C_2H_5$. *B.* Aus β-Bromäthylamin (Spl. Bd. I, S. 601) und Thiopropionamid (Hptw. Bd. I, S. 1246) (GABRIEL, v. HIRSCH, *B.* **29**, 2611). — Kp: 162°. — **Pikrat** $C_5H_9NS.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzpunkt: 135°.

**Verbindungen* $C_5H_9NS_2$ (S. 49).

S. 49, Z. 10 v. o. muss die Structurformel lauten: „$\begin{matrix} C_2H_5.CH.S \\ \vdots \\ CH_2.N \end{matrix}{>}C.SH$".

c) **4,5-Dimethyl-2-Mercaptothiazolin** $\begin{matrix} CH_3.CH.S \\ \vdots \\ CH_3.CH.N \end{matrix}{>}C.SH$. *B.* Durch Schütteln einer gekühlten, alkalischen Lösung von 2-Amino-3-Brombutan mit Schwefelkohlenstoff (STRAUSS, *B.* **33**, 2830). — Nädelchen aus Wasser. Sintert bei 53°, schmilzt bei 58°.

***N-Methylpyrrolin** C_5H_9N ...lin $CH_3<^{CH:C(CH_3)}_{CH_2-CH_2}>N$.
Hochgelbe Blättchen (aus verdü... ...N.CH₃ (*S.* 49, *Z.* 10 *c. u*
B. 30. 1790).

Phenylpyrrolidon CH ...
...1. 258.

Tolylpyrrolidon C ...
...on".

*** *Verbindunge*** ...

10 g 6-Bromhexanon-

5-Methylol-2- ... ...Spl. Bd. I, S. 600) 2 Ta...
D...: 0,8907. Lösli...

Einwirkung ... ...e Krystalle. Schmel...
Bd. I, S. ... ...rhomboëdrische Krystall...
Syrupö...
krystal...
mit A...
w...
I...

...CH₃. *B.* Entsteht bei...
... Spl. Bd. I, S. 510) u...
... 0,8875. — Chlor
... röthlich gefärbte Tafeln
... aus Wasser. Schmelz

... $H_{22}N_2S_2$ ...

... H_7 > NH. *B.* Aus 2-Aethyl
... Suspension in verdünnte
... von charakteristischen
... an der Luft an. — Chlor
... Komponenten. — $C_8H_{11}N.HCl_2$

CH CH
... CH NH CH.CH₃ ... Durch
... Lösung, neben einer
... 1901 I, 71...
... Mischbar
... dann wieder
... Prismen
... Zersetzung. — $C_8H_{11}N$.
... schäumt bei 150°
... Schmelzp.: 105°.
... zu Bd. IV, S. 509)
... (unter Zer-

... = $C_4H_4CH_3$ > N.CH₃. *B.*
... Hptw. Bd. IV,
... 34 ... — Kp: 104—120°.
... — Platinsalz. Braune
... Rosetten.
... — Pikrat $C_7H_{11}N$.
... unter Zersetzung). —
... Zersetzt sich bei

... entsteht neben
... auf 2,5-Dibrom-
... —155°.
... — $C_4H_2(CH_3)_2$ > N(CH₃)J.
... durch Aether gefällte
... Stark hygroskopisch.

... Reduction von 2,4-Di-
... *B.* 34, 3494). —
... 0,8754. n_D: 1,4493.
... Ziemlich leicht lös-
... Hochgelbe Prismen (aus

...hol + wenig Ligroïn). Schmelzp.: 102—104°. — Pikrolonat $C_8H_{15}N.C_{10}H_8O_5N_4$. ...lbe Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 225°. Schwer löslich in Wasser ...hol, unlöslich in Aether und Ligroïn.

...thylat des 1,2,4-Trimethylpyrrolins $C_9H_{16}NJ = C_4H_4(CH_3)_2>N(CH_3)_2J$. ...Dimethylpyrrolin und CH_3J in Methylalkohol bei Gegenwart von Natrium... R., B. 34, 3494). — Aeusserst zerfliessliche Krystallmasse. — Platin...ids $(C_8H_{16}NCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln aus Wasser. Schmelz-

... 3,3-Dimethylpyrrolin $NH<\begin{matrix}CH:CH\\CH_2.C(CH_3)_2\end{matrix}$ bezw. $N<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH.C(CH_3)_2\end{matrix}$. 3,3-Dimethyl-4-Ketopyrrolidon(2) $C_6H_9O_2N = NH<\begin{matrix}CH_2.CO\\CO.C(CH_3)_2\end{matrix}$ bezw. $N<\begin{matrix}CH_2-CO\\C(OH).C(CH_3)_2\end{matrix}$. B. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak oder wässeriger Ammoniumcarbonatlösung auf γ-Brom-α-Dimethylacetessigester (Conrad, Hock, B. 32, 1200). — Krystalle (aus Essigester, Methyl- oder Aethyl-Alkohol). Schmilzt bei 144°; die auf 148—150° erhitzte und dann rasch abgekühlte Schmelze verflüssigt sich bei 107°. Fast unlöslich in Aether und Petroleumäther, leicht löslich in Wasser, Alkoholen, siedendem Benzol und Essigester. Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure 4-Amino-2-Methylbutanon(3).

Oxim des Dimethylketopyrrolidons $C_6H_{10}O_2N_2 = HN<\begin{matrix}CH_2.C:N.OH\\CO.C(CH_3)_2\end{matrix}$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 230° unter Gelbfärbung (C., H., B. 32, 1201).

1-Phenyl-3,3-Dimethyl-4-Ketopyrrolidon(2) $C_{12}H_{13}O_2N = C_6H_5.N<\begin{matrix}CH_2.CO\\CO.C(CH_3)_2\end{matrix}$. B. Bei der Einwirkung von Anilin auf γ-Cyan-α-Dimethylacetessigester (C., Gast, B. 32, 139; C., H., B. 32, 1206). Aus γ-Anilino-α-Dimethylacetessigester durch Erhitzen auf 160° bis 180° oder Kochen mit Salzsäure (C., H.). — Krystalle. Schmelzp.: 104°. Kp: 315° bis 316°. Sehr wenig löslich in heissem Wasser, ziemlich leicht in $CHCl_3$, Essigester und siedendem Alkohol.

Oxim $C_{12}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5.N<\begin{matrix}CH_2.C:N.OH\\CO.C(CH_3)_2\end{matrix}$. Prismen. Schmelzp.: 168° (C., H., B. 32, 1207).

1-o-Methoxyphenyl-3,3-Dimethyl-4-Ketopyrrolidon(2) $C_{13}H_{15}O_3N = CH_3O.C_6H_4.N<\begin{matrix}CH_2.CO\\CO.C(CH_3)_2\end{matrix}$. B. Aus γ-Brom-α-Dimethylacetessigester und o-Anisidin (C., H., B. 32, 1207). — Krystalle. Schmelzp.: 132°.

1-p-Aethoxyphenyl-3,3-Dimethyl-4-Ketopyrrolidon(2) $C_{14}H_{17}O_3N = C_2H_5.O.C_6H_4.N<C_6H_8O_2$. B. Aus γ-Brom-α-Dimethylacetessigester und p-Phenetidin (C., H., B. 32, 1208). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 130°.

Verbindungen $C_6H_{11}ON$ (S. 50). c) 3-Methyl-5-Aethylisoxazolin $\begin{matrix}CH_3.CH_2.CH.CH_2\\O.N:C.CH_3\end{matrix}$. *Keto- und Oximido-Derivate s. Spl. Bd. 1, S. 503, Z. 6 v. u. bis S. 505, Z. 2 v. o.*

d) 3,3,5-Trimethyldihydroisoxazol $\begin{matrix}(CH_3)_2C.CH:C.CH_3\\HN——O\end{matrix}$. B. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Mesityloxyd, neben Diacetonhydroxylamin, zwei Mesityloximen und anderen Producten (Harries, Jablonski, B. 31, 1380). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp_9: 52°. Kp_{760}: 162—164°. Riecht süsslich. Reducirt Fehling'sche Lösung nicht. Liefert mit salpetriger Säure ein hellgrünes Oel (Nitrosoverbindung?). — Chlorhydrat. Lange Krystalle. Sehr zerfliesslich.

Verbindungen $C_6H_{11}NS$. a) 5-Methyl-2-Aethylthiazolin $\begin{matrix}CH_3.CH.S\\CH_2.N\end{matrix}>C.C_2H_5$. B. Aus 5 g rohem bromwasserstoffsauren β-Brompropylamin und 2 g Thiopropionamid bei 145° (Gabriel, Hirsch, B. 29, 2612). — Oel. Kp: 172°. Löslich in Wasser.

b) 4-Methyl-5-Aethylthiazolin $\begin{matrix}C_2H_5.CH.S\\CH_3.CH.N\end{matrix}>CH$. 2-Mercaptoderivat $C_6H_{11}NS_2 = \begin{matrix}C_2H_5.CH.S\\CH_3.CH.N\end{matrix}>C.SH$. B. Durch Einwirkung von CS_2 auf eine eiskalte alka-

lische Lösung von 2-Amino-3-Brompentan (Jänicke, *B.* **32**, 1103). — Wasser. Schmelzp.: ca. 70°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sch Ligroïn.

4. *Basen $C_7H_{13}N$ (*S. 50—51*).

1) *Die im Hptw. Bd. IV, S. 50, Z. 23 v. u. als* **N-Methyl-Δ³-Tetrahyd pyridin** $C_8H_{15}ON$ *aufgeführte Verbindung von Lipp ist wahrscheinlich* **α-Pipekoleyl-β-Alkin, 1,2-Dimethyl-3-Methylol-1,4,5,6-Tetrah**

$CH_3.N\langle^{C(CH_3):C(CH_2.OH)}_{CH_2 \qquad\qquad CH_2}\rangle CH_2$ (Ladenburg, *B.* **31**, 288; *A.* **301**, 122). —

tion mit absolutem Alkohol und Natrium entsteht N-Methyl-α-Pipekolin-β-Al

N-Aethyl-α-Pipekoleyl-β-Alkin $C_9H_{17}ON = CH_2\langle^{C(CH_2.OH):C(}_{CH_2}$

B. Aus 1-Aethyl-2-Methylpiperideïn (S. 50) und Formaldehyd in wässerige Krüger, *A.* **304**, 58) — Farblose Flüssigkeit. Kp: 211°. Schwer lösli $D^{17.5}$: 0,93965. — $(C_9H_{17}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Krystalle. Schmelzp.: 135—136° HCl.AuCl₃. Rhomboëdrische Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 111°.

N-Propyl-α-Pipekoleyl-β-Alkin $C_{10}H_{19}ON = CH_2\langle^{C(CH_2.OH):C}_{CH_2}$

$CH_2.CH_3$. *B.* Analog der N-Aethylverbindung (s. o.) (L., *A.* **304**, 77). — liche Flüssigkeit. Kp_{756}: 225°. D^{20}: 0,9256. — Chlorhydrat. Sehr Pikrat $C_{10}H_{19}ON.C_6H_3O_7N_3$. Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 147°.

4) ***2-Vinylpiperidin*** $CH_2:CH.C_5H_9>NH$ und *α,β-Aethy*

$\begin{matrix}CH_2\\ \vdots\\ CH_2\end{matrix}>C_5H_8>NH$ (*S. 51*). ***N-Methyl-2-Vinylpiperidin** $C_8H_{15}N = \begin{matrix}CH_2 & CH\\ \vdots & \\ CH_2.N(C & \end{matrix}$

(*S. 51, Z. 15 v. o.*). *B.* Aus N-Methyl-α-Pipekolylalkin (S. 25) durch conc. Schwefelsäure und Eisessig (neben anderen Producten) (Ladenbu — *Darst.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 8 g N-Methyl-α-Pipekolylalkin u Menge conc. Salzsäure auf 165—175° (Heidrich, *B.* **34**, 1890). — K löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Riecht stark coniin sich beim Aufbewahren, sowie Destilliren unter gewöhnlichem Druck. PtCl₄. Röthliche Nadeln bezw. pyramidenähnliche Krystalle (aus Salz Schmelzp.: 188°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Schmelzp.: 115—120°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem Wasser zersetzt.

N-Aethyl-2-Vinylpiperidin $C_9H_{17}N = C_2H_5.N<C_5H_9.C_2H_3$. *B.* α-Pipekolylalkin (9 g) (S. 26) durch Versetzen mit Eisessig (4,5 g) un (18 g) unter Kühlung und darauf folgendes Erhitzen (175—180°; 8 139). — Mit Wasserdampf flüchtig. Kp_{764}: 173—178°. — $(C_9H_1$ krautähnliche Aggregate.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 51, Z. 22 v. o. als ***N-Methyl-α-Vinyl peridin*** *aufgeführte Verbindung* $C_8H_{15}N$ *von Lipp ist wahrschein* **N-Methyl-α,β-Aethylenpiperidin:**
(Ladenburg, *B.* **31**, 289; *A.* **301**, 128). *B.* Aus dem N-Me α-Pipekolin-β-Alkin (vgl. S. 26) durch Wasserabspaltung und i Condensation ([Lipp]; La.). — Liefert bei der Reduction mit HCl fast ausschliesslich N-Methyl-β-Aethylpiperidin (S. 27).

N-Aethyl-α,β-Aethylenpiperidin $C_9H_{17}N = CH_2\langle^{CH}_{CH}$ (CH)

N-Aethyl-α-Pipekolyl-β-Alkin (S. 27) werden mit 12 ccm rauc auf 180—185° erhitzt (L., Krüger, *A.* **304**, 61). — Kp: 17 $C_9H_{17}N.HCl.3HgCl_2$. Schmelzp.: 82°. — $(C_9H_{17}N.HCl)_2.PtCl$ Schmelzp.: 162°. — $C_9H_{17}N.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 44—45

5) ****Norhydrotropidin, Nortropan***

$$\begin{matrix}CH_2-CH-CH_2\\ | \qquad NH \quad CH_2\\ CH_2-CH-CH_2\end{matrix}$$

Derivate *dieser Base sind zahlreiche Verbindungen* *Bd. III, S. 783—796 und Spl. Bd. III, S. 604—617.*

Brommethylat des N-Methyl-2-Brom-3-Oxyderivats, 2-Bromtropinbrommethylat $C_9H_{17}ONBr_2$ = $\begin{matrix} CH_2-CH-CHBr \\ BrN(CH_3)_2 \quad >CH.OH \\ CH_2-CH-CH_2 \end{matrix}$. *B.* Durch Einwirkung von Brom in Chloroformlösung auf die wässerig-bromwasserstoffsaure Lösung des „α-Methyltropins" (Hptw. Bd. III, S. 786, Z. 14 v. u.) bei 0° bis 5° (WILLSTÄTTER, *A.* **326**, 12). Aus dem Dibromid des „α-Methyltropins" durch freiwillige Umlagerung in ätherischer Lösung (W.). — Farblose Blättchen oder Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 288° (Zersetzung). Ist, frisch bereitet, sehr leicht löslich in Alkohol, nach dem Umkrystallisiren ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Alkohol; sehr leicht löslich in Wasser. Beständig auch bei längerem Kochen mit Wasser. Wird beim Erhitzen mit Chinolin oder Natriumacetatlösung nicht in Tropinonbrommethylat übergeführt. Liefert beim Reduciren mit Natriumamalgam in schwach salzsaurer Lösung „α-Methyltropin", beim Behandeln mit Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure Tropidinjodmethylat (Spl. Bd. III, S. 607).

2-Bromtropinjodmethylat $C_9H_{17}ONBrJ$. Farblose Prismen oder Nadeln. Schmelzpunkt: 233–234° (Zersetzung). Sehr leicht löslich in heissem, leicht in kaltem Wasser (W., *A.* **326**, 13).

2-Brom-Pseudotropinbrommethylat $C_9H_{17}ONBr_2$ = $\begin{matrix} CH_2-CH-CHBr \\ BrN(CH_3)_2 \quad >CH.OH \\ CH_2-CH-CH_2 \end{matrix}$. *B.* Man behandelt „Des-Pseudomethyltropin" in bromwasserstoffsaurer Lösung mit Brom in Chloroform- oder Eisessig-Lösung und lagert das beim Versetzen mit Soda ausfallende ... Bromid durch kurzes Erwärmen um (W., *A.* **326**, 18). — Vierseitige, luftbeständige Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 237–238° (Zersetzung). Schwer löslich in heissem, sehr wenig in kaltem Alkohol, sehr leicht in Wasser. Zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien in Dimethylamin und Dihydrobenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 1).

2-Brom-Pseudotropinjodmethylat $C_9H_{17}ONBrJ$. *B.* Aus dem Brommethylat (s. o.) durch Behandlung mit $HJ + PH_4J$ (W., *A.* **326**, 19). — Würfelähnliche Tafeln und Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 238° (Zersetzung). Sehr leicht löslich in heissem, sehr wenig in kaltem Wasser.

2,3-Dimethyl-1,4,5,6-Tetrahydropyridin $\begin{matrix} H_2C.CH_2.C.CH_3 \\ H_2C.NH.C.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch längeres Stehenlassen von 6-Brom-3-Methylhexanon(2) (Spl. Bd. I, S. 511) mit alkoholischem Ammoniak (A. SACHS, *B.* **32**, 62). — Flüssig. Kp: 154–156°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Riecht stark nach Piperidin. Bräunt sich rasch an der Luft. Sehr flüchtig mit Aetherdämpfen. — $C_7H_{13}N.HCl.5HgCl_2$. Schmelzp.: 211° (unter Schwärzung). Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. — $C_7H_{13}N.HAuCl_4$. Federförmige Kryställchen (aus Wasser von 60°). Schmelzp.: 140°. Schwer löslich in Aether. — Pikrat $C_7H_{13}N.C_6H_3O_7N_3$. Niederschlag. Schmelzp.: 146°. Leicht löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in Aether.

N-Methylderivat $C_8H_{15}N$ = $\begin{matrix} H_2C-CH_2-C.CH_3 \\ H_2C.N(CH_3).C.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus 6-Brom-3-Methylhexanon(2) (Spl. Bd. I, S. 511) und Methylamin (S., *B.* **32**, 63). — Oel. Kp: 165–167°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Riecht stark und unangenehm. Sehr leicht flüchtig mit Wasser-, weniger mit Aether-Dämpfen. — $C_8H_{15}N.HAuCl_4$. Krystallisirt aus Wasser. Schmelzp.: 158° (unter Zersetzung). Unlöslich in Aether. Pikrat $C_8H_{15}N.C_6H_3O_7N_3$. Niederschlag. Schmelzp.: 152°. Schwer löslich in Aether.

N-Alkylderivate des 2-Methyl-3-Methyloltetrahydropyridins *s. S. 52 sub Nr 1.*

5-Butyloxazolin $C_7H_{13}ON$ = $\begin{matrix} C_4H_9.CH.O \\ CH_2.N \end{matrix}>CH$. **2-Mercapto-5-Butyltetroloxazolin** $C_7H_{13}O_5NS$ = $\begin{matrix} HO.CH_2.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH.O \\ CH_2.N \end{matrix}>C.SH$ (ROUX, *C. r.* **134**, 291; **135**, 693). a) **Mercaptoglucoxazolin.** *B.* Durch Einwirkung von CS_2 oder Phenylsenföl auf Glucamin bei 100° (MAQUENNE, R., *C. r.* **134**, 1591). — Nadeln. Schmelzp.: 156°. Löslich in Alkohol und Wasser. — $Ag.C_7H_{12}O_5NS(AgNO_3)$. Durch überschüssige $AgNO_3$-Lösung. Weisser, krystallinischer Niederschlag. Verwandelt sich in der Hitze in eine durchsichtige Gallerte, die beim Erkalten, besonders in Gegenwart einer Spur HNO_3, allmählich wieder krystallinisch wird. Löslich in verdünnter Salpetersäure,

[illegible] Silberverbindung gebildet wird. — $Ag.C_7H_{11}O_5NS$. [illegible] durch NH_3. Gelatinös.

[illegible] $CH_2.OH(CH.OH)_3.CH.CH_2.N:C(SH).O$. *B.* Aus [illegible] 135 693). — Blättchen. Schmelzp.: 185—186°. Leicht [illegible] Alkohol. Giebt mit $AgNO_3$ keine krystallinische Ver[illegible]

[illegible]***thiazolin*** $C_7H_{13}NS$ = $(CH_3)_2C$—$CH_2.CH(CH_3).S$—$N{=}CH$. **2-Mer**[illegible] $(CH_3)_2C$—$CH_2.CH(CH_3).S$—$N{=}C.SH$. *B.* Beim Schütteln von in wenig [illegible] 4-Brom-2-Amino-2-Methylpentan (Spl. Bd. I, [illegible] Kalilauge (KARAN, *B.* **30**, 1321) — Säulen aus Holzgeist. Schmelz[illegible]: leicht in heissem Alkohol und Alkalien, schwer in heissem Wasser. [illegible] Wird von Chlor in Aminohexansulfonsäure (Spl. Bd. I, S. 655) [illegible]

[illegible]äther des 2-Mercaptoderivates $C_8H_{15}NS_2$ = $(CH_3)_2C$—$CH_2.CH(CH_3).S$—$N{=}C.SCH_3$. [illegible], dünnes Oel von eigenthümlichem Geruch. $Kp_{761,5}$: 240° (K., *B.* **30**, [illegible] — $(C_8H_{15}NS_2)_2H_2PtCl_6$. Rothe Kryställchen, die sich bei 190° heftig zersetzen. [illegible] in Wasser. — Pikrat $C_8H_{15}NS_2.C_6H_3O_7N_3$. Krystalle. Schmilzt bei 131° [illegible] Erweichen.

5. *Basen $C_8H_{15}N$ (*S. 51—54*).

[illegible] *Hptw. Bd. IV, S. 51, Z. 15 v. u. als* ****Allylpiperidin*** *aufgeführte Base ist* [illegible]: ***2-Methovinylpiperidin*** $NH<C_5H_9[C(CH_3):CH_2]$ (vgl. KÖNIGS, HAPPE, *B.* **35**, 1346).

[illegible] ****Granatanin*** (*S. 52—54*). Constitution: $CH_2.CH_2.CH_2$ / $CH.NH.CH$ / $CH_2\ CH_2.CH_2$ (vgl. PICCININI, *G.* **29** II, 104).

***Granatolin, Oxygranatanin** $C_8H_{15}ON$ = $CH_2.CH(OH).CH_2$ / $CH—NH—CH$ / $CH_2\ CH_2\ CH_2$ (*S. 52*). Durch gelinde Oxydation mit Chromsäure entsteht Granatonin (s. u.), durch stärkere Oxydation Granatsäure (*S.* 46) (P., *R. A. L.* [5] **8** I, 396; *G.* **29** I, 414).

Ueber ein **Oxygranatonin** *s. auch Hptw. Bd. IV, S. 52, Z. 15—6 v. u.*

Granatenin $C_8H_{13}N$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 75 u. Spl. Bd. IV, S. 70.*

Granatonin $C_8H_{13}ON$ = $CH_2.CO.CH_2$ / $CH.NH.CH$ / $CH_2.CH_2.CH_2$. *B.* Bei gelinder Oxydation des Granatolins (s. o.) mit Chromsäure (P., *R. A. L.* [5] **8** I, 397; *G.* **29** I, 416). — Secundäre Base. Aehnlich dem Piperidin. — $(C_8H_{13}ON)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$.

Nitrosogranatonin $C_8H_{12}O_2N_2$ = $C_8H_{12}O>N(NO)$. *B.* Aus salzsaurem Granatonin (s. o.) und KNO_2 (P., *G.* **29** I, 417). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 199°. Leicht löslich in heissem Wasser.

Granatoninoxim $C_8H_{14}ON_2$ = $C_8H_{13}(:N.OH)>NH$. *B.* Zu einer Lösung von 2 g Natrium in [illegible] absolutem Alkohol fügt man 3 g Hydroxylaminchlorhydrat in 30 ccm Alkohol, saugt ab, fügt eine Lösung von 5 g Granatonin (s. o.) in 30 ccm Alkohol hinzu, [illegible] etwa 6 Stunden am Rückflusskühler auf 50—60°, verdünnt mit dem gleichen [illegible] Wasser, verjagt den überschüssigen Alkohol, sättigt das freie Alkali zunächst mit CO_2 und dann mit pulverförmigem K_2CO_3, extrahirt wiederholt mit Aether und engt die ätherische Lösung ein (P., CORTESE, *G.* **31** I, 562). — Farblose Kryställchen. Erweicht bei etwa [illegible]°, schmilzt bei [illegible]°. Liefert mit Natrium + Amylalkohol das Pseudo[illegible], mit Natriumamalgam + Essigsäure daneben das Granatylamin (Spl. zu [illegible] IV, S. [illegible]). — Pikrat $C_8H_{14}ON_2.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 230°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzoylderivat des Granatoninoxims $C_{15}H_{18}O_2N_2$. *B.* Aus dem Granatoninoxim (s. o.) in wenig Wasser gelöst und mit einer 10%igen Na_2CO_3-Lösung versetzt, bei Behandlung mit $C_6H_5.COCl$ (P., C., *G.* **31** I, 563). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°.

Dibenzylidengranatonin $C_{22}H_{21}ON = NH < C_6H_8 \langle \begin{matrix} C{=\!=}CH.C_6H_5 \\ >CO \\ C{=\!=}CH.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus Granatonin (S. 54) und Benzaldehyd in Eisessig durch HCl (P., *G.* **29** I, 418). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 182—183°. Leicht löslich in heissem Alkohol.

***N-Methylgranatanin** $C_9H_{17}N = C_8H_{14}>N.CH_3$ (*S. 52*). *B.* Aus N-Methylgranatonin (s. u.) durch elektrolytische Reduction und weniger glatt mittels Zn + H_2SO_4 (Piccinini, *G.* **32** I, 260). — *$C_9H_{17}N.HAuCl_4$. Schmelzp.: 243—244° (unter Zersetzung). — Pikrat $C_9H_{17}N.C_6H_3O_7N_3$. Blättchen (aus verdünntem Alkohol).

Jodmethylat $C_{10}H_{20}NJ$. *B.* Aus N-Methylgranatanin (s. o.) und CH_3J in Alkohol (P., *G.* **32** I, 264). — Prismen aus Wasser. Schmilzt noch nicht bei 330°.

***N-Methylgranatonin, Pseudopelletierin** $C_9H_{15}ON$ (*S. 53—54*). Constitution:

$CH_2-CO-CH_2$
$CH\cdot N(CH_3)\cdot CH$ (vgl. Piccinini, *G.* **29** II, 104). — Durch elektrolytische Reduction ent-
$CH_2.CH_2.CH_2$

steht N-Methylgranatanin (s. o.) (P., *G.* **32** I, 262). Geht bei der Reduction mit Zink und Essigsäure, mit Sn + HCl, Natrium + Amylalkohol vollständig in N-Methylgranatolin (Hptw. Bd. IV, S. 52) über, dagegen entsteht bei der Reduction mit Natriumamalgam und Wasser neben dem Methylgranatolin ein Pinakon (s. u.) (P., Cortese, *G.* **31** I, 568).

Pinakon aus N-Methylgranatonin $C_{18}H_{32}O_2N_2$. *B.* Aus Methylgranatonin (10 g) in Wasser (50 ccm) bei der Reduction mit überschüssigem 4%igen Natriumamalgam, besonders in der Wärme, neben Methylgranatolin (P., C., *G.* **31** I, 568). — Farblose Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 248°. Schwer löslich in Wasser, Benzol und Aether. Fällt aus wässeriger $AgNO_3$-Lösung Ag_2O. Giebt in salzsaurer Lösung mit Phosphormolybdänsäure einen gelben, mit Phosphorwolframsäure einen weissen Niederschlag. — Chlormercurat. Nadeln. Schmelzp.: 247°. — $C_{18}H_{32}O_2N_2(HAuCl_4)_2$. Prismen (aus verdünntem Wasser). Schmelzp.: 229°. — Pikrat $C_{18}H_{32}O_2N_2.2C_6H_3O_7N_3$. Niederschlag (aus wässerigem Alkohol), bei 260° sich zersetzend.

***Oxim des N-Methylgranatonins** $C_9H_{16}ON_2 = CH_3.N<C_8H_{12}:N.OH$ (*S. 54, Z. 6 v. o.*). Bei der Reduction mit Natriumamalgam und Essigsäure entsteht Methylgranatylamin, mit Natrium in Amylalkohol Pseudo-Methylgranatylamin (Spl. zu Bd. IV, S. 40) (P., Quartaroli, *G.* **29** II, 115).

Diisonitroso-N-Methylgranatonin $C_9H_{13}O_3N_3 = CH_3.N<C_5H_8<\begin{matrix} C(:N.OH) \\ C(:N.OH) \end{matrix}>CO$. *B.* Entsteht in Form seines Chlorhydrates, wenn man eine kalte Lösung von Methylgranatonin (s. o.) in mit HCl gesättigtem Alkohol mit der berechneten Menge Amylnitrit versetzt (P., *R. A. L.* [5] **8** I, 396; *G.* **29** I, 412). — Gelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle. — Chlorhydrat $C_9H_{13}O_3N_3.HCl$. Gelbliche Krystalle, bei 240—250° sich zersetzend. Löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether.

Dibenzyliden-N-Methylgranatonin $C_{23}H_{23}ON = CH_3.N<C_5H_8 \langle \begin{matrix} C{=\!=}CH.C_6H_5 \\ >CO \\ C{=\!=}CH.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Man sättigt ein Gemisch von Methylgranatonin (1 Mol.) (s. o.) und Benzaldehyd (2 Mol.) in Eisessig mit Salzsäuregas (P., *R. A. L.* [5] **8** I, 395; *G.* **29** I, 411). — Hellgelbe, prismatische Krystalle. Schmelzp.: 200°. Löslich in H_2SO_4 mit rother Farbe.

S. 54, Z. 27 v. o. hinter „Methylparaconiin" schalte ein: „$C_8H_{15}N$".

8. 2,2,5,5-*Tetramethylpyrrolin* $\begin{matrix} CH{=\!=}CH \\ (CH_3)_2C.NH.C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Durch Einwirkung von $NaNO_2$ auf eine stark abgekühlte salzsaure Lösung von 3-Amino-2,2,5,5-Tetramethylpyrrolidin (Pauly, Schaum, *B.* **34**, 2288; P., *A.* **322**, 102). — Wasserhelle, an der Luft sich nicht bräunende, leicht bewegliche flüchtige Flüssigkeit von unangenehmem, ammoniakalischem Geruche. Kp: etwa 114—116°. In jedem Verhältnisse mischbar mit organischen Lösungsmitteln, nicht dagegen mit Wasser, in dem es aber, wenn dieses in grösserer Menge vorhanden ist, sich löst. Wird in verdünnter schwefelsaurer Lösung durch $KMnO_4$ sofort angegriffen. — Chlorhydrat. Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_8H_{15}N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene, prismatische Täfelchen (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 200° (Zersetzung). Sehr leicht löslich in heissem, ziemlich schwer in kaltem Wasser. — Pikrat. Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 255—256° unter Zersetzung). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser.

3-Keto-2,2,5,5-Tetramethylpyrrolidin (Keto-Form des 3-Oxy-2,2,[illegible] Tetramethylpyrrolins) $C_8H_{15}ON = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2—CO}{(CH_3)_2C.NH.C(CH_3)_2}$. *B.* Aus 2,2,5,5-T[illegible] methylpyrrolincarbonsäure(3)-Amid (S. 64) und unterbromigsaurem Kalium beim Er[illegible] (PAULY, BOEHM, *B.* **34**, 2290; P., *A.* **322**, 113). — Schwach gelblich gefärbt[illegible] bewegliche Flüssigkeit von ammoniakalischem, an Pyridin und Borneol er[illegible] Geruch. Kp_{740}: 175°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf, leicht flüchtig [illegible] den Dämpfen von Alkohol und Aether. Löslich in Wasser unter Erwärmung, löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Wird durch verdünnte schwefelsa[illegible] Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht sofort oxydirt. Giebt mit $HgCl_2$ [illegible] Lösung einen weissen, käsigen Niederschlag. Lagert HCN an unter [illegible] 2,2,5,5-Tetramethyl-3-Oxypyrrolidincarbonsäure(3)-Nitril (S. 41). Liefert b[illegible] mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung 3-Oxytetramethylpyrrolidin [illegible] (acyklische?) Base $C_8H_{19}ON$ (s. u.) (P., *A.* **322**, 121). — $C_8H_{15}ON.HCl$. [illegible] skopisch und sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $C_8H_{15}ON$ [illegible] gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 178°. Scheidet leicht beim Umkrystall[illegible] Gold ab. — Platindoppelsalz. Orangegefärbte quadratische Tafel[illegible] haltig. Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_8H_{15}ON.C_6H_3O_7N_3$. [illegible] (aus Alkohol). Schmelzp.: 226° (uncorr.). Schwer löslich in Alkohol [illegible]

Base $C_8H_{19}ON = (CH_3)_2C(NH_2).CH_2.CH(OH).CH(CH_3)_2$ (?). [illegible] methylpyrrolidin bei der Reduction des Ketotetramethylpyrrolidi[illegible] amalgam in essigsaurer Lösung; zur Trennung beider Basen wird [illegible] keit ihrer Chlorhydrate in Aceton benutzt (P., B., *B.* **34**, 2291; P., [illegible] Schmelzp.: 26°. $Kp_{11,5}$: 87,8—88°. — Chlorhydrat. Prismen [illegible] skopisch. Aeusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, lösl[illegible] $(C_8H_{19}ON.HCl)_2PtCl_4$. Orangefarbene Täfelchen (aus Alkohol), [illegible] Krystallwasser enthalten. Schmilzt getrocknet bei 170°. Le[illegible] ziemlich leicht in Alkohol.

Nitrosamin des Tetramethylpyrrolidons $C_8H_{14}O$[illegible]

B. Aus Tetramethylpyrrolidon (s. o.) und Natriumnitrit [illegible] Lösung bei Wasserbadtemperatur (P., B., *B.* **34**, 2290, [illegible] Nadeln (aus verdünntem Holzgeist). Schmelzp.: 75,5—[illegible]

Oxim des Ketotetramethylpyrrolidons C_8H_{16}[illegible]

Man mischt (1,4 g) Ketotetramethylpyrrolidon (s. o.) [illegible] von (0,8 g) Hydroxylaminchlorhydrat und scheidet d[illegible] Menge (0,6 g) Kali oder conc. Pottaschelösung ab [illegible] — Prismen oder rautenförmige Tafeln (aus Aceton [illegible] löslich in Wasser, Alkohol und Holzgeist. L[illegible] alkohols und metallischen Natriums Aminotetrameth[illegible] leicht löslich in Wasser.

3-Keto-1,2,2,5,5-Pentamethylpyrrolidin [illegible]

B. Aus 1,2,2,5,5-Pentamethylpyrrolincarbonsäur[illegible] von Alkalihypobromit bei Wasserbadtemperatur [illegible] beim Aufbewahren an der Luft sich rothen[illegible] von ammoniakalischem, campherartigem Geru[illegible] in viel Wasser. In jedem Verhältniss [illegible] Chlorhydrat. Sehr leicht löslich in W[illegible]

8) *Base* $C_9H_{15}N = \genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2C:C.CH_2.CH_2}{HN \quad CH}$ [illegible] 2-Methyl-6-Aminohepten(2) durch Einwirkung [illegible] heriges Eindampfen (WALLACH, *A.* 309 [illegible] — Oxalat. Schmelzp.: 141°. — Pikrat [illegible] Additionsproduct $C_{15}H_{21}ON$ (S. 57), mit [illegible] $C_{15}H_{21}O_2N$ (S. 57), mit salpetriger Säure [illegible] (W., H. MEYER, MITTELSTENSCHEID, *A.* 319, [illegible]

N-Methylderivat $C_9H_{17}N$ [illegible] Base $C_9H_{15}N$ (W., H. M., M., *A.* 319, [illegible] Liefert mit CH_3J kein einheitliches [illegible]

...1,4,5,6-Tetrahydropyridin

...NH. **1,2-Dimethyl-3-Aethylol(3[1])-1,4,5,6-Tetrahydro-** ... **pipekoleyl-β-Methylalkin** $C_9H_{17}ON$ =
... $>N.CH_3$. *B.* Durch Condensation von 1,2-Dimethylpipe-... yd (LADENBURG, BRANDT, *A.* **304**, 79). — Farblose, bewegliche ... 109°. Kp_{752}: 206—210°. D^{24}: 0,9418. — Chlorhydrat. Sehr ...N.HCl).6HgCl₂. Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 158—165°. — ...orangefarbene Blättchen. Schmelzp.: 175—177°. — $C_9H_{17}ON.HCl$. ... Alkohol + Salzsäure). Schmelzp.: 127°. — Pikrat $C_9H_{17}ON$. ... Schmelzp.: 194—198°.

...**pekoleyl-β-Methylalkin** $C_{10}H_{19}ON$ =
... $C(CH_3)$ ... $CH_2>N.C_2H_5$. *B.* Durch Condensation von 1-Aethyl-2-Methyl-... mit Acetaldehyd (L., ROSENZWEIG, *A.* **304**, 63). — Flüssig. Kp_{754}: 221° ...0935. — Chlorhydrat. Sehr zerfliesslich. — $C_{10}H_{19}ON.HCl.3HgCl_2$. ... Schmelzp.: 116°. — $(C_{10}H_{19}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe Krystalle. ...unter Zersetzung). — Pikrat $C_{10}H_{19}ON.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelz-... Zersetzung).

...ylenpiperidin $CH_2<\frac{CH\text{---}CH(CH_3).CH_2}{CH_2\text{---}CH_2}>NH$. **N-Methyl-α,β-Propylen-**

...$H_{17}N$ = $CH_2<\frac{CH\text{---}CH(CH_3).CH_2}{CH_2\text{---}CH_2}>N.CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-α-pipekolyl-... (S. 32) und rauchender Salzsäure bei 180—190° (LADENBURG, BRANDT, *A.* **304**, ...) ...e Flüssigkeit. $Kp_{763,7}$: 179—184°. D^{20}: 0,8797. Schwer löslich in Wasser. ...rat. Zerfliesslich. — $C_9H_{17}N.HCl.AuCl_3$. Messinggelbe Blättchen. Schmelz-... — $C_9H_{17}N.HCl.7HgCl_2$ (?). Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 181—183°. ...$HCl)_2.PtCl_4$. Dunkelrothe Krystalle. Schmelzp.: 147—150°. — Pikrat ...$H_3O_7N_3$. Orangefarbene Nädelchen. Schmelzp.: 108—110°.

...l-α,β-Propylenpiperidin $C_{10}H_{19}N$ = $CH_2<\frac{CH\text{---}CH(CH_3).CH_2}{CH_2\text{---}CH_2}>N.C_2H_5$. *B.* ...α-pipekolyl-β-Methylalkin (S. 33) werden mit 35 g rauchender Salzsäure ... 180—185° erhitzt (L., ROSENZWEIG, *A.* **304**, 69). — Hellgelbe dicke Flüssig-... ähnlichem Geruch. Kp_{763}: 196°. Schwer löslich in Wasser. D^{23}: 0,8772. ... mit Zink und Salzsäure entsteht eine Base ...

[illegible] $C_{16}H_{21}NS = C_6H_5.S.C<^{CH.C(CH_3)_2}_{CH_2.C(CH_3)_2}>NH$ siehe S. 35.

7. **Basen** [illegible]

[illegible] zur Bezifferung vgl. Spl. Bd. II, S. 9)

[illegible] S. 56—57. Das Bornylamin, welches beim * Erhitzen von Camp[illegible]

[illegible] entsteht, ist ebenso, wie das durch * Reduk[illegible] ein Gemisch von zwei stereoisome[illegible] „Bornylamin" beibehält, während er die [illegible] Bd. IV, S. 56—57 von Leuckart [illegible] seine Derivate beziehen sich daher [illegible]

a) [illegible] Bornylamine (S. 56—57, Z. 15 v. o.). B. Du[illegible] (Tafel, Pfeffermann, B. 35, 1515; D.R[illegible] löst man in 40 g Alkohol und giebt allm[illegible] 1901 I, 1002). — Schmelzp.: 159—16[illegible]

S. 56, Z. [illegible] statt: „10" lies: „104".

b) [illegible] Bornylamin von $[\alpha]_D$: + 45,5°. B. Neben dem isome[illegible] Campheroxim in Amylalkohol durch Natri[illegible] Bornylamins in Wasser (Fors[illegible] (Spl. Bd. II, S. 10) (F., Soc. [illegible] Riecht piperidinähnlich. Unlöslich [illegible] Flüssigkeiten. — $[\alpha]_D$: + 45,5° in [illegible] Nadeln. Leicht löslich in Wasser [illegible] alkoholischer Lösung: + 22,7° (F., Soc. [illegible] in Wasser. + 21,7° (F., Hart-Smith, [illegible] enthaltendem heissem Alkohol goldg[illegible] Sehr wenig löslich in kaltem Wasser [illegible] Lösung des Chlorhydrats mit Br[illegible] Leicht löslich in siedendem Wasser. $[\alpha]_D$ [illegible] — Jodhydrat. Prismen (aus warm[illegible] in 4,5%iger alkoholischer Lösung: + 1[illegible] Schmelzp.: 240°. $[\alpha]_D$ in 1,5%iger al[illegible] — Sulfat. Blättchen aus Wasser. Schwer lös[illegible] alkoholischer Lösung: + 21,3° (F., H.-S.). — Pik[illegible] 257° (unter Zersetzung) (F.). — Benzo[illegible] $[\alpha]_D$ in 2%iger alkoholischer Lösu[illegible] Campheroximessigsäure (vgl. Spl. Bd. III, S. [illegible] Schmelzp.: 208°. $[\alpha]_D$: + 3,16° in Alko[illegible]

[illegible] $= C_{10}H_{17}.NH.CH_3$. B. 80 g Bornylaminchlorhyd[illegible] 45 g Natron in wenig Wasser und 30 g C[illegible] fügt dabei allmählich noch 50 g CH_3J hin[illegible] (Forster, Soc. 75, 941). Benzylidenbornylam[illegible] in Benzaldehyd und das Jodhydrat [illegible] mit Wasserdampf. Kp_{750}: 205°. D^{20}: 0,90[illegible] prismatische Nadeln. Schmelzp.: [illegible] $[\alpha]_D$: + 31,0° (in Alkohol, p = [illegible] Schmelzp.: 254° (unter Zersetzung). Sch[illegible] Salzsäure. — $C_{11}H_{21}N.HJ$. Leicht löslich [illegible] $[\alpha]_D$: + 26,6° (in Alkohol, p = 1,0).

[illegible] $= C_{10}H_{17}.N(CH_3)_2$. B. Durch Methylirung [illegible] Oel. Kp_{745}: 210—212°. D^{16}: 0,9123. $[\alpha]_D^{16}$: + 6[illegible] + 37,2° (in Alkohol, p = 1,7). Schmilzt ni[illegible] Nadeln. Schmilzt bei 230—231° unter Zersetzung.

[illegible] $C_{13}H_{26}NJ = C_{10}H_{17}.N(CH_3)_3J$. Durchsicht[illegible] Schmilzt nicht bis 250°. Schwer löslich in kalt[illegible] (in Alkohol, p = 3,9) (F., Soc. 75, 945). — Entsprechendes Chlori[illegible]

Zerfliessliche Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. $[\alpha]_D$: — 4,4° (in Wasser, p = 4,1). — $(C_{11}H_{21}N)_2H_2PtCl_6$. Nadeln. Schmilzt bei 242° unter Zersetzung.

Aethylbornylamin $C_{12}H_{23}N = C_{10}H_{17}.NH.C_2H_5$. Oel. Kp_{758}: 215—216°. D^{21}: 0,8947. $[\alpha]_D^{21}$: + 33,0° (F., *Soc.* **75**, 945). — Chlorhydrat. Weisse Blättchen aus Wasser. Schmilzt nicht bis 250°. $[\alpha]_D$: + 35,6° (in Wasser, p = 1,3). — $(C_{12}H_{23}N)_2H_2PtCl_6$. Rothe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 238° (unter Zersetzung). — Jodhydrat. Platten. $[\alpha]_D$: + 28,6° (in Alkohol, p = 2). — Nitrit $C_{12}H_{23}N.HNO_2$. Nadeln aus Essigester. Zersetzt sich bei 194°. — Das Acetylderivat zeigt Kp_{764}: 285—290°.

Diäthylbornylamin $C_{14}H_{27}N = C_{10}H_{17}.N(C_2H_5)_2$. Oel. Kp_{750}: 232—234°. $[\alpha]_D^{22}$: + 30,7° (0,4952 g in 25 ccm Alkohol) (F., *Soc.* **75**, 947). — $(C_{14}H_{27}N)_2H_2PtCl_6$. Prismen. Schmelzp.: 203°.

Dimethyläthylbornylammoniumjodid $C_{14}H_{28}NJ = C_{10}H_{17}.N(CH_3)_2(C_2H_5)J$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 270° (unter Zersetzung). $[\alpha]_D^{16}$: — 3,3° in 2%iger alkoholischer Lösung (F., *Soc.* **75**, 947).

Propylbornylamin $C_{13}H_{25}N = C_{10}H_{17}.NH.C_3H_7$. Oel. Kp_{760}: 234°. D^{16}: 0,8919. $[\alpha]_D^{16}$: + 29,0° (F., *Soc.* **75**, 948). — Chlorhydrat. Weisse Schuppen. $[\alpha]_D$: + 34,4° (in Alkohol, p = 2). — Chloroplatinat. Rothe Nadeln. Zersetzt sich bei 230°. — Jodhydrat. Hellgelbe Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. $[\alpha]_D$: + 25,0° (in Alkohol, p = 1,7).

Dimethylpropylbornylammoniumjodid $C_{15}H_{30}NJ = C_{10}H_{17}.N(CH_3)_2(C_3H_7)J$. Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 204—205°. $[\alpha]_D^{16}$: — 4,1° (0,5096 g in 25 ccm Alkohol) (F., *Soc.* **75**, 949).

Isopropylbornylamin $C_{13}H_{25}N = C_{10}H_{17}.NH.C_3H_7$. *B.* Aus Bornylaminchlorhydrat (S. 58), Isopropyljodid (Hptw. Bd. I, S. 192) und Natron in alkoholischer Lösung (F., *Soc.* **75**, 949). — Oel. Kp_{760}: 223°. D^{14}: 0,8861. $[\alpha]_D^{14}$: + 84,0°. — Chloroplatinat. Krystalle. Zersetzt sich bei 240°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Normalbutylbornylamin $C_{14}H_{27}N = C_{10}H_{17}.NH.C_4H_9$. Farbloses, etwas dickliches Oel. Kp_{760}: 249—251°. D^{15}: 0,8902 (F., *Soc.* **75**, 950). $[\alpha]_D^{15}$: + 81,7°. — Chlorhydrat. Nadeln aus Wasser. $[\alpha]_D$: + 32,7° (in Alkohol, p = 2). — Chloroplatinat. Rothe Blättchen. Schmelzp.: 227° (unter Zersetzung). — Jodhydrat. Schwer löslich in Wasser. $[\alpha]_D$: + 23,8° (in Alkohol, p = 2). — Nitrit. Nadeln. Erweicht bei 195°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Dimethyl-Normalbutylbornylammoniumjodid $C_{16}H_{32}NJ = C_{10}H_{17}.N(CH_3)_2(C_4H_9)J$. (Nadeln aus Wasser). Schmelzp. 178°. $[\alpha]_D$: — 3,1° (in 2%iger alkoholischer Lösung) (F., *Soc.* **75**, 951).

Benzylbornylamin $C_{17}H_{25}N = C_{10}H_{17}.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* 50 g Bornylaminchlorhydrat (S. 58) in 300 ccm Alkohol werden mit 50 g Benzylchlorid und der berechneten Menge Natron 12 Stunden erhitzt (F., *Soc.* **75**, 951). — Kp_{740}: 313—315°. D^{17}: 0,9818. $[\alpha]_D^{17}$: + 82,2°. — Chlorhydrat. Nadeln aus Wasser. Schwer löslich in kaltem Wasser. Schmilzt nicht bis 250°. $[\alpha]_D$: + 35,8° (in Alkohol, p = 1,7). — $(C_{17}H_{25}N)_2H_2PtCl_6$. Nadeln (aus heissem Alkohol). Zersetzt sich bei 242°.

Nitrobenzylbornylamin $C_{17}H_{24}O_2N_2 = C_{10}H_{17}.NH.CH_2.C_6H_4.NO_2$. a) o-Nitroverbindung. Hellgelbe, kleine Prismen, die sich am Lichte bräunen. Schmelzp.: 39—40°. $[\alpha]_D^{22}$: + 61,2° (0,5068 g in 25 ccm Alkohol) (F., *Soc.* **75**, 952). — Chlorhydrat. Farblose Schuppen. $[\alpha]_D$: + 113,2° (p = 2,0). — $(C_{17}H_{24}O_2N_2)_2H_2PtCl_6$. Hellrothe Nadeln. Zersetzt sich bei 235°.

b) p-Nitroverbindung. Schwefelgelbe Prismen. Schmelzp.: 60—61°. $[\alpha]_D^{22}$: + 66,6° (0,5037 g in 25 ccm Alkohol) (F., *Soc.* **75**, 953). — Chlorhydrat. Blättchen. Schmelzp.: über 250°. $[\alpha]_D$: + 20,8° (in Alkohol, p = 2,0). — $(C_{17}H_{24}O_2N_2)_2H_2PtCl_6$. Prismen. Zersetzt sich bei 234°.

Formylbornylamin $C_{11}H_{19}ON = C_{10}H_{17}.NH.COH$. Rhombische Tafeln (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 93°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, sehr wenig in kaltem, schwer in heissem Petroleumäther, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D$: — 42,1° in ca. 4%iger alkoholischer Lösung (FORSTER, *Soc.* **73**, 392).

Acetylbornylamin $C_{12}H_{21}ON = C_{10}H_{17}.NH.CO.CH_3$. Quadratische Tafeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 145°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in kaltem Alkohol, sehr wenig in kaltem Petroleumäther. $[\alpha]_D$: — 48,9° in ca. 3½%iger alkoholischer Lösung (F., *Soc.* **73**, 393).

Bornylcarbamid $C_{11}H_{20}ON_2 = C_{10}H_{17}.NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: 175° (F., *Soc.* **73**, 393).

Bornylphenylcarbamid $C_{17}H_{24}ON_2 = C_{10}H_{17}.NH.CO.NH.C_6H_5$. Schmelzp.: 270° (F., *Soc.* **73**, 393).

Bornyloxamid $C_{12}H_{20}O_2N_2 = C_{10}H_{17}.NH.CO.CO.NH_2$. *B.* Aus 10 g Oxamäthan (Hptw. Bd. I, S. 758) und 14,5 g Bornylamin bei 100° (F., HART SMITH, *Soc.* **77**, 1155). —

Benzoylneobornylamin $C_{17}H_{23}ON = C_{10}H_{17}.NH.CO.C_6H_5$. Blättchen (aus Alkohol durch Wasser). Schmelzp.: 130°. Löslich in siedendem, schwer löslich in kaltem Petroleumäther, leicht in kaltem Alkohol. $[\alpha]_D$: —44,7° in ca. 2%iger alkoholischer Lösung (F., *Soc.* 73, 395).

1-Hydroxylaminocamphan (*β*-Bornylhydroxylamin) $C_{10}H_{19}ON$ =

$CH_2.CH$ —CH_2

$C(CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Nitrocamphan (Spl. Bd. II, S. 9—10) in Alkohol

$CH_2.C(CH_3).CH.NH.OH$

und Aluminiumamalgam beim gelinden Erwärmen (FORSTER, *Soc.* 77, 266). — Platten aus Petroleumäther. Schmelzp.: 164°. Leicht löslich in heissem Wasser. Reducirt FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung.

*Pinennitrolamin *und* **Alkylderivate** (*S. 57, Z. 16—27 v. o.*) *sind hier irrthümlich unter „Pinylamin" registrirt.*

Pinennitrolbenzylamin *s. Hptw. Bd. III, S. 522.*

3) ****Carylamin*** (*S. 57, im Hptw. fälschlich als „Carrylamin" bezeichnet*). Constitution:

$CH_3.CH<{CH_2.CH_2.CH \atop CH(NH_2).CH}>C(CH_3)_2$ (vgl. BAEYER, *B.* **31**, 1405).

***Vestrylamin** $C_{10}H_{19}N$ (*S. 57*). Constitution: $CH_3.CH<{CH_2.CH_2.CH_2 \atop CH(NH_2).CH.C(:CH_2).CH_3}$ (BAEYER, *B.* **31**, 1405).

4) ****Dihydrocarvylamin*** $C_{10}H_{17}.NH_2$ (*S. 57—58*). *Die Angaben im Hptw. Bd. IV, S. 57—58 beziehen sich auf die activen (d- und l-) Verbindungen,* vgl. unten sub b. Beim Eindampfen der salzsauren Lösung auf dem Wasserbade wird eine Oxybase $C_{10}H_{18}(OH)NH_2$ (Kp. 254—255°, sehr leicht löslich in Wasser) gebildet (WILLSTÄTTER, *A.* **326**, 6 Anm.).

S. 57, Z. 9 v. u. statt: „Dipentin" lies: „Dipenten".

a) Derivate des inactiven Dihydrocarvylamins. **i-Dihydrocarvylcarbamid** $C_{11}H_{20}ON_2 = C_{10}H_{17}.NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: 178—180° (WALLACH, *C.* **1898** I, 573).

i-Dihydrocarvylphenylcarbamid $C_{17}H_{24}ON_2 = C_{10}H_{17}.NH.CO.NH.C_6H_5$. Schmelzpunkt 142° (W., *C.* **1898** I, 573).

i-Dihydrocarvylphenylthiocarbamid $C_{17}H_{24}N_2S = C_{10}H_{17}.NH.CS.NH.C_6H_5$. Schmilzt bei 126° (nicht glatt) (W., C. **1898** I. 573).

b) *Derivate des d- bezw. l-Dihydrocarvylamins (*S. 57—58*). **Dihydrocarvylcarbamid** $C_{11}H_{20}ON_2 = C_{10}H_{17}.NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: 184—186° (WALLACH, *C.* **1898** I, 573).

***Dihydrocarvylphenylcarbamid** $C_{17}H_{24}ON_2 = C_{10}H_{17}.NH.CO.NH.C_6H_5$ (*S. 57, Z. 6 v. u.*). Schmelzp.: 192—193° (W., *C.* **1898** I, 573).

***Dihydrocarvylphenylthiocarbamid** $C_{17}H_{24}N_2S = C_{10}N_{17}.NH.CS.NH.C_6H_5$ (*S. 57, Z. 4 v. u.*). Schmelzp.: 125—126° (W., *C.* **1898** I, 573).

Benzolsulfonsäuredihydrocarvylamid $C_{16}H_{23}O_2NS = C_{10}H_{17}.NH.SO_2.C_6H_5$. Nädelchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 132°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton. Liefert beim Digeriren mit Aetzalkalien keine Salze (WILLSTÄTTER, LESSING, *B.* **33**, 558).

5) ****Dihydroeucarvylamin*** $C_{10}H_{17}.NH_2$ (*S. 58*). Kp_{40}: 116—117° (WALLACH, LÖHR, *A.* 305, 239).

Dihydroeucarvylcarbamid $C_{11}H_{20}ON_2 = C_{10}H_{17}.NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: 122° bis 125° (WALLACH, *C.* **1898** I, 573).

Dihydroeucarvylphenylharnstoff $C_{17}H_{24}ON_2 = C_{10}H_{17}.NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Dihydroeucarvylamin und Phenylisocyanat (W., LÖHR, *A.* **305**, 240). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 142°.

Dihydroeucarvylphenylthioharnstoff $C_{17}H_{24}N_2S = C_{10}H_{17}.NH.CS.NH.C_6H_5$. Scheint in verschiedenen Modificationen aufzutreten. Blättrige Krystalle oder durchsichtige Tafeln. Schmelzp.: 144—145°, bezw. 120—121° (W., L., *A.* **305**, 241).

Benzolsulfonsäuredihydroeucarvylamid $C_{16}H_{23}O_2NS = C_{10}H_{17}.NH.SO_2.C_6H_5$. Längliche Täfelchen. Schmelzp.: 103—105°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Bildet mit Aetzalkalien keine Salze (WILLSTÄTTER, LESSING, *B.* 33 559).

[illegible] benzylamin

[illegible] ...

[illegible] S. 55—

[illegible] B. 3

[illegible] Spi

[illegible] in

[illegible] von

[illegible] 141

[illegible] N CH

[illegible] schwer

[illegible]

[illegible] Schwer [illegible]

[illegible] Wasserdampf. Sie [illegible]

färben Fichtenholz intensiv gelb. $[\alpha]_D^{20}$: +23,90° (p = 10 in Benzol). Starke Base. — $C_{10}H_{19}N.HCl$. Spiesse (aus Alkohol + Aether). Sehr leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. — **Platinsalz.** Viereckige Tafeln. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{10}H_{19}N.HNO_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 199° (unter Zersetzung). Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol.

Nitrosamin $C_{10}H_{18}ON_2 = C_{10}H_{18}>N.NO$. Nadeln aus Alkohol (T., E., *B.* **34**, 3285).

Acetylcamphidin $C_{12}H_{21}ON = C_{10}H_{18}>N.CO.CH_3$. Weiche Krystallmasse. Schmelzpunkt: 30—40°. Kp: 290—291° (TAFEL, ECKSTEIN, *B.* **34**, 3284).

Phenylcamphidylthioharnstoff $C_{17}H_{24}N_2S = C_6H_5.NH.CS.N<C_{10}H_{18}$. *B.* Aus Camphidin und Phenylsenföl (T., E., *B.* **34**, 3285). — Krystallwarzen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 142—145°. Fast unlöslich in Wasser, Ligroïn und Aether, sonst leicht löslich.

17) ***Base*** $C_{10}H_{17}.NH_2$ (aus Terpinennitrosit). *B.* Durch Reduction von Terpinennitrosit (Spl. Bd. III, S. 397) mit Natrium in Alkohol (WALLACH, *A.* **313**, 362; vgl. W., *C.* **1898** I, 572). — Kp: 209—210°. D^{20}: 0,8725. n_D^{20}: 1,4717. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure und nachfolgender Oxydation mit Chromsäure wird ein Keton gebildet, dessen Oxim bei 96—98° schmilzt.

Harnstoffderivat $C_{11}H_{20}ON_2 = C_{10}H_{17}.NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: 171° (W.).

18) ***Pinocamphylamin*** $C_{10}H_{17}.NH_2$. *B.* Durch Reduction von Pinocamphonoxim (Spl. Bd. III, S. 380) mit Natrium in Alkohol (WALLACH, *A.* **313**, 367). — Flüssig. Zieht CO_2 an.

Acetylderivat $C_{12}H_{21}ON = C_{10}H_{17}.NH.CO.CH_3$. Schmelzp.: 120° (W.).

Harnstoffderivat $C_{11}H_{20}ON_2 = C_{10}H_{17}.NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: 204° (W.).

19) ***Base*** $C_{10}H_{19}N$. *B.* Durch Reduction von Pinolonoxim (Spl. Bd. III, S. 382) mit Natrium in Alkohol (WALLACH, *A.* **306**, 277).

Harnstoffderivat $C_{11}H_{20}ON_2 = C_{10}H_{17}.NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: 186° (W.).

7a. **Base** $C_{11}H_{21}N$ =

```
CH2.CH——CH.CH2.NH2
|    C(CH3)2    |
CH2.C(CH3).CH2
```

N-Phenylderivat *s. Spl. Bd. III, S. 87.*

*Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-1}N$ (*S. 60—61*).

1. *Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff (*S. 60—61*).

1 und 2. *Säuren $C_6H_9O_2N$ (*S. 60—61*).

***Arekaïdin** $C_7H_{11}O_2N$ (*S. 60*). Constitution:

```
        CH
H2C  /   \\  C.CO2H
H2C  \\   /  CH2
       N.CH3
```

(H. MEYER, *M.* **23**, 22). Ist optisch inactiv und lässt sich nicht activiren. Reagirt neutral (H. M., *M.* **21**, 927). Wird durch siedende Alkalilaugen nicht verändert.

***Arekolin, Arekaïdinmethylester** $C_8H_{13}O_2N = CH_3.N<C_5H_7.CO_2CH_3$ (*S. 60*). Ist mit Wasserdampf flüchtig. Gegen Luftsauerstoff beständig (H. M., *M.* **23**, 26).

S. 60, Z. 2 v. u. statt: „Alkoholisch" lies: „Alkalisch".

Arekaïdinmethylbetaïn, Dimethyltetrahydronikotinsäurebetaïn $C_8H_{13}O_2N + 2H_2O$ =

```
CH2.CH===C.CO.O
CH2.N(CH3)2.CH2  |
```

$+ 2H_2O$. *B.* Bei der Einwirkung von Ag_2O auf das Jodmethylat des Arekolins (S. 64) (WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 615). — Vierseitige Prismen aus Alkohol. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether, Chloroform und Aceton. Verliert 1 Mol. Krystallwasser über H_2SO_4, das zweite bei 130°. Schmilzt (krystallwasserfrei) bei 248°. Liefert beim Erhitzen auf 240° ein „Dimethylpiperideïn" $C_7H_{13}N$ (s. u.).

Dimethylpiperideïn, Dimethylaminopentadiën $C_7H_{13}N$ (*verschieden von dem auf S. 6 behandelten Dimethylpiperideïn*). *B.* Beim Erhitzen des Arekaïdinmethylbetaïns (s. o.) auf 240° (W., *B.* **35**, 615). — Oel. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in organischen Solventien. Addirt Brom. — $(C_7H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Rothe Prismen. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol. Schmelzp.: 116—118°. — $C_7H_{13}N.HCl.AuCl_3$. Broncegelbe Blättchen. Schmelzp.: 66—67°.

$CH_2.CH$——$CH.CH_2$
6) ****l-Fenchylamin*** | $C(CH_3)_2$ | (*S. 58—59*). ***Phenylfenchylamin** $C_{16}H_{23}N$
$CH_2.CH$——$CH.NH_2$

$= C_{10}H_{17}.NH.C_6H_5$ (*S. 58*). *B.* {.... neben Fenchen .... Fenchylchlorid .... Anilin (WALLACH, ...}; vgl. GARDNER, COCKBURN, *Soc.* **73**, 277).

S. 58, Z. 21 v. u. statt: „$NH(C_{10}H_7).CO_2H$" lies: „$NH(C_{10}H_{17}).CO_2H$".

9) ****Thujonamin, Tanacetylamin, Thujylamin*** $C_{10}H_{17}.NH_2$ (*S. 59—60*). *B.* Aus Thujonoxim (Spl. Bd. III, S. 385) mit Natrium und Alkohol (TSCHUGAEW, *B.* **34**, 2278). — Zeigt coniinähnlichen, betäubenden Geruch. Kp: 195°. D^{20}_4: 0,8712. $[\alpha]_D$: + 101,00°. Das *Chlorhydrat giebt bei der trockenen Destillation Isothujen (vgl. Spl. Bd. III, S. 397 sub Nr. 17). — *Nitrat. Schwer löslich. $[\alpha]_D$: + 82,03° (c = 1,947 in Wasser).

Dimethylthujylamin $C_{12}H_{23}N = C_{10}H_{17}.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Trimethylthujylammoniumhydroxyd (s. u.) neben $CH_3.OH$ als Nebenproduct bei der Darstellung von Thujen (TSCH., *B.* **34**, 2280). — Flüssig. Kp: 213,5—214°. D^{20}_4: 0,8606. $[\alpha]_D$: + 141,76°. — Chlorhydrat. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $[C_{10}H_{17}N(CH_3)_2.HCl]_2PtCl_4$. Orangerothes Krystallpulver (aus heissem Alkohol). — Nitrat. Schwer löslich.

Trimethylthujylammoniumhydroxyd $C_{13}H_{27}ON = C_{10}H_{17}.N(CH_3)_3OH$. *B.* Aus dem Jodid (s. u.) und Ag_2O (TSCH., *B.* **34**, 2278). — Giebt bei der trockenen Destillation Thujen (Spl. Bd. III, S. 401), Trimethylamin und Wasser; daneben entsteht Dimethylthujylamin (s. o.) und Methylalkohol. — Jodid $C_{10}H_{17}.N(CH_3)_3J$. *B.* Aus Thujylamin und CH_3J (TSCH., *B.* **34**, 2278). Prismatische Krystalle (aus Chloroform mit $CH_3.OH$ gefällt). $[\alpha]_D$: + 42,61° (c = 3,979 in Chloroform).

Thujylsenföl $C_{11}H_{17}NS = C_{10}H_{17}.N:CS$. Kp_{14}: 126—128° (v. BRAUN, RUMPF, *B.* **35**, 832).

Thujylphenylthioharnstoff $C_{17}H_{24}N_2S = C_{10}H_{17}.NH.CS.NH.C_6H_5$. Schmelzp.: 107° bis 108° (v. B., R., *B.* **35**, 832).

S. 60, Z. 7 v. o. statt: „64°" lies: „178°".

10) ****Menthonylamin*** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH\cdot CH.CH(CH_3).CH_2.CH_2.NH_2$ (?) (*S. 60*). ***Base** $C_{10}H_{23}ON$ (*S. 60, Z. 16 v. o.*) ist **Oxyhydromenthonylamin** $C_{10}H_{20}(OH).NH_2$. Constitution: $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.NH_2$? Giebt mit salpetriger Säure 2,6-Dimethyloktandiol(2,8) Spl. Bd. I, S. 92) (WALLACH, *A.* **296**, 129).

14) ***Camphanamin, Aminocamphan*** $C_{10}H_{17}.NH_2$. **1-Chlor-2-Aminocamphan**

$CH_2.CH$——$CH.NH_2$
(zur Bezifferung vgl. Spl. Bd. II, S. 9) $C_{10}H_{18}NCl$ = | $C(CH_3)_2$ | . *B.* Aus
$CH_2.C(CH_3).CHCl$

Aminoborneol (Spl. Bd. III, S. 338) durch PCl_5 in Gegenwart von $POCl_3$ (DUDEN, MACINTYRE, *A.* **313**, 68). — Bräunliches Oel. Im Exsiccator und bei 100° haltbar; geht aber bei höherer Temperatur oder durch siedendes Wasser in Camphenaminchlorhydrat (Spl. Bd. IV, S. 73) über. — $C_{10}H_{18}NCl.HCl$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 255°. Sehr wenig löslich in Salzsäure. — $(C_{10}H_{18}NCl)_2H_2PtCl_6$. Dicker, sehr wenig löslicher Niederschlag. Zersetzt sich über 260°. — Pikrat $C_{10}H_{18}NCl.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 190° bis 191°.

1-Chlor-x-Aminocamphan $C_{10}H_{18}NCl = C_{10}H_{16}Cl.NH_2$ (identisch mit obiger Verbindung ?). *B.* Aus dem secundären Nitroderivat des Bornylchlorids (vgl. Spl. Bd. III, S. 392) durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig (KONOWALOW, KIKINA, *Ж.* **34**, 942; *C.* **1903** I, 513). — $(C_{10}H_{18}NCl.HCl)_2PtCl_4$.

15) ***Aminoderivat des Dihydrocamphens von Semmler*** (vgl. Spl. Bd. II, S. [illegible] $C_{10}H_{17}.NH_2$. *B.* Durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure aus der entsprechend[illegible] Nitroverbindung (KONOWALOW, KIKINA, *Ж.* **34**, 939; *C.* **1903** I, 512). — Ist wahrsch[illegible]lich ein Gemisch zweier isomerer Verbindungen. — Kp: 194—204°. Krystallisirt. Zi[illegible] aus der Luft Feuchtigkeit und CO_2 an. — $(C_{10}H_{19}N.HCl)_2PtCl_4$.

CH_2——$C(CH_3)$—CH_2
16) ***Camphidin*** | $H_3C.C.CH_3$ NH. *B.* Neben α- und β-Camphidon $C_{10}H_{17}ON$ [illegible]
CH_2——CH——CH_2

der elektrolytischen Reduction von Camphersäureimid (Spl. Bd I, S. 782) in schwefels[illegible] Lösung (TAFEL, ECKSTEIN, *B.* **34**, 3283; D.R.P. 126196; *C.* **1901** II, 1286). — Cam[illegible] ähnlich riechende Krystallmasse. Schmelzp.: 186°. Kp_{755}: 209° (corr.). Schwe[illegible] siedendem Wasser, sonst leicht löslich. Leicht flüchtig mit Wasserdampf; d[illegible]

Inhaltsverzeichniss der siebenundvierzigsten Lieferung,

entsprechend Bd. IV, S. 1—61 des Hauptwerkes

Seite

Stickstoffhaltige Verbindungen.

I. Basen mit einem Atom Stickstoff.

A. Basen $C_nH_{2n+1}N$.

Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n+1}N$.

Säuren mit 2 Atomen Sauerstoff.

Säuren mit drei Atomen Sauerstoff.

Tropinondioxalsäure $C_{11}H_{13}O_7N$ = $\begin{array}{l} CH_2-CH——CH.CO.CO_2H \\ \quad\quad N(CH_3)\ CO \\ CH_2-CH——CH.CO.CO_2H \end{array}$. **Aeth**

Spl. Bd. III, S. 612.

C. *Basen $C_nH_{2n-5}N$ (*S. 61–103*).

Ueber *Synthesen* von Pyrrolkörpern und ihre Anwendbarkeit vgl. 1537; Knorr, Lange, *B.* **35**, 2998; vgl. auch Kehrer, *B.* **35**, 2009. U nismus der *Bildung von Pyrrolbasen durch Destillation von schleimsa vgl.: Pictet, Steinmann, *B.* **35**, 2529.

Diejenigen Pyrrolkörper, welche in einer β-Stellung nicht substit mit *Isoamylnitrit* + Natriumäthylat unter Bildung der Natriums pyrrolen $\begin{array}{l} -C—C:N.ONa \\ -C.N:C- \end{array}$ (Angeli, Angelico, Calvello, *R. A. L.* [5

Bei der *Einwirkung von aromatischen Aldehyden* auf α methyl carbonsäureester entstehen meist Aryldipyrrylmethanderivate (neben derivate, deren Kern mehr als 1 Wasserstoffatom trägt, können auch in einem anderen Molekularverhältniss reagiren; so bildet pyrrol und Benzaldehyd das Benzal-N-Phenylpyrrol $C_6H_5.N<C_4$ $N<C_4H_2<\begin{array}{l}CH(C_6H_5)\\CH(C_6H_5)\end{array}>H_2C_4>N.C_6H_5$ (Feist, *B.* **35**, 1647).

2. *Basen C_4H_5N (*S. 63–68*).

1) ***Pyrrol*** $\begin{array}{l} CH——CH \\ CH.NH.CH \end{array}$ (*S. 63–68*). Auch die For Stickstoff $\begin{array}{l} CH\quad CH \\ CH:N.CH_2 \end{array}$ und $\begin{array}{l} CH_2-CH \\ CH:N.CH \end{array}$ können für die F tracht kommen. — *B.* Bei der trockenen Destillation v logen und anderen Producten) (Laycock, *Chem. N.* 78 Succindialdehyd mit Ammoniak und Essigsäure (Har Verbrennungswärme: 567,6 Cal. (const. Volumen) (Ber wirkung der dunkelen elektrischen Entladung in Geg 788. Elektrolytische Reduction zu Pyrrolin (S. 47 **1902** I, 338. Pyrrol lässt sich in salzsaurer Lös zu Pyrrolin reduciren (Knorr, Rabe, *B.* **34**, 3497 2 Mol.-Gew. SO_2Cl_2 auf Pyrrol entstehen sehr unb wirkung von 4 Mol.-Gew. SO_2Cl_2 das Tetrachlorp Verhalten gegen Phosphorsäure: Raikow, Schtarb densation durch Säuren entsteht beim Erhitzen i in glatter Weise Indol (Hptw. Bd. IV, S. 216) (D., beim Erwärmen mit Chloroform und Alkali α-Pyr *B.* **33**, 536). Einwirkung von Amylnitrit in Gegen *G.* **29** II, 58. Verhält sich gegen Natriummalon (Vorländer, Herrmann *A.* **320**, 79). Liefert Bd. I, S. 532) in essigsaurer Lösung bei Ge $C_{10}H_{11}N$ (4,7-Dimethylindol, vgl. Spl. zu Bd. IV nicht mit Phenylisocyanat (P., Soncini, *R. A. L.* geringsten Mengen bei kurzem Kochen mit eine violettbläuliche Färbung, die beim Abk Zusatz von wässeriger Natronlauge in Grün *C.* **1902** I, 631).

***Tetrachlorpyrrol** C_4HNCl_4 = NH· in gut gekühlter, alkoholischer Lösung. A Fällen mit SO_2 (Kalle & Co., D.R.P. Lösung von 12 g Pyrrol in 250 g absolut 100 g SO_2Cl_2 und giesst nach beendet stossenes Eis (Ausbeute: 21 g) (Mazzara

***Pentachlorpyrrol** C_4NCl_5 =

Verbindung $(C_{16}H_{13}N)_x$. *B.* Durch Erhitzen von N-Phenyl[illegible] und etwas $KHSO_4$ auf 120°, neben Benzal-N-Phenylpyrrol (S. 67) [illegible] 35, 1654). — Blassrosa Pulver (aus Aceton + Alkohol). Schmelzp.: [illegible] Essigester, Chloroform und Aceton, schwer in Ligroïn, fast unlöslich [illegible]

2) ***Methylpyrrculin*** $CH_3.C<^{CH}_{N}>CH$(?). *B.* Neben Essige[illegible] hitzen von 2,4-Dimethyloxazol (S. 69) mit Acetaldehyd auf 14[illegible] 30, 2258). — Flüssig. Kp: 156—157°. Leicht löslich in Alkoh[illegible] Wasser. Riecht dem Pyridin sehr ähnlich. Giebt bei der [illegible] stickstoffhaltige, in gelblichen Nadeln krystallisirende Säur[illegible] ohne zu schmelzen. Mit Phosphormolybdänsäure entsteht, [illegible] nach kurzer Zeit blau färbt, ein weisser Niederschlag, der [illegible] in Wasser und Aether fast unlöslich ist. — $(C_4H_5N.HCl)$ [illegible] (aus sehr verdünnter Salzsäure). Zersetzt sich bei ca. 1[illegible] leicht löslich in Aether-Alkohol. — Goldsalz. Goldge[illegible] Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 91—92°. Zersetzt sich [illegible] Gold. — Pikrat $C_4H_5N.C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe, rhombis[illegible] punkt: 125° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wa[illegible]

Verbindungen C_4H_5ON. a) 2-Aminofurfu[illegible]

(Zur Bezeichnung vgl. Spl. Bd. III, S. 498).

N-Carboxymethylderivat $C_6H_7O_3N = C_4H_3$[illegible] säureazid durch siedenden Holzgeist (Curtius, L[illegible] *Bl.* [3] 17, 424). — Gelbes Oel. Kp_{20}: 120° [illegible] Liefert beim Destilliren mit gelöschtem Kalk [illegible] basische Verbindung (41,08% Kohlenstoff, [illegible] Schmelzp.: 46° und Kp: 179—183° (Marquis, [illegible] Salzsäure Bernsteinsäure, Fumarsäure und NH_3; [illegible] Mengen einer Base vom Kp: 150° (Fr.).

N-Carboxäthylderivat $C_7H_9O_3N = C_4H$[illegible] säureazid und absolutem Alkohol; Ausbeut[illegible] förmige Krystalle. Kp_{14}: 183°. Kp: 215° [illegible] kaltem Wasser, sehr wenig in Aether, [illegible] zum Furylamin spalten, sondern erleidet w[illegible]

b) Methylisoxazol $\begin{matrix} CH_3.C:N.O \\ CH{=}CH \end{matrix}$. Meth[illegible] s. *Spl. Bd. I, S. 549.*

Verbindungen C_4H_5NS (*S. 68*)

2-Oxy-4-Methylthiazol $\begin{matrix} CH—S \\ CH_3.C.N.\text{[illegible]} \end{matrix}$

S. 68, Z. 11 v. u. muss [illegible]

c) Penthiazol $\begin{matrix} CH_2.CH:CH \\ S—CH.N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_2.CH_2.CO \\ S—CO—NH \end{matrix}$ s. Sinap[illegible]

d) Aminothiophen H_2N[illegible] *Bd. III, S. 590.*

2. *Basen C_5H_7N (*S. 6*[illegible]

1) ****Methylpyrrole*** [illegible] $\begin{matrix} CH.NH.C.CH_3 \\ CH——CH \end{matrix}$. *B.* Aus [illegible] Destillation oder Koche[illegible]

2) ****Hydropyridin*** [illegible] *γ-Pyridon*, *Pyri*[illegible] *120 u. Spl. Bd. II, S.* [illegible]

…lichen **Lösungsmitteln.**

…destillation des

…beim Durch-
…n Campher,
…anonsäurenitril

…S. 77). a) *activer
…unter Salpetersäure auf
…Campheroxims in Chloro-

$C:N.NO_2$ (?) schmilzt bei 39°, die

…70°. Die stabile Form (Pseudo-

NH_3 in Aetherlösung kein Ammonsalz.
…die Eisenchloridreaction und wird durch
…(HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* 35, 260). — NH_3.

…, ist der Pernitrosocampher nicht als Camphenyl-
…, *B.* 29, 2807 es wollen) aufzufassen, weil er nicht

…trosocampher. Schmelzp.: 28° (BLANC, DESFONTAINES,

…$C_{10}H_{16}NCl = C_8H_{14}<^{C:NH}_{CHCl}$. *B.* Aus Chlorpernitrosocampher
…, ANGELICO, CASTELLANA, *R. A. L.* [5] 12 I, 432). — Bräunt
…schmelzen. Liefert mit verdünnten Mineralsäuren Ammoniak und
…semicarbazidchlorhydrat das Semicarbazon des α-Chlorcamphers.

…rosocampher $C_{10}H_{15}O_2N_2Cl = C_8H_{14}<^{C:N=N:O}_{CHCl}$ (mit O-Brücke) (?). *B.* Aus Per-
…durch Chlor in HCl-gesättigtem Eisessig bei Gegenwart von etwas
…(ANGELI, SCURTI, *R. A. L.* [5] 12 I, 430). — Nadeln (aus Petroleum-
…: 127°. Giebt mit $KMnO_4$ Camphersäure, mit conc. Schwefelsäure unter

α-Chlor-Pseudopernitrosocampher $C_{10}H_{15}O_2N_2Cl = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH.N.O}{CCl.N.O}$ o

$C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH.N}{CCl.N:O}>O$ (?). *B.* Aus dem isomeren Chlor-Isopernitrosocampher (S. 71) mit verdünnter Säuren (A., A., C., *R. A. L.* [5] **12** I, 432). — Gelbliche Krystalle. Schm gegen 90°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Giebt mit salpetriger Säure ein beständiges Nitrit. Reagirt nicht mit Acetyl- oder Benzoyl-Chlorid. Liefert mit Zink Essigsäure eine in der Wärme FEHLING'sche Lösung reducirende Base. Liefert b Kochen mit verdünnter Schwefelsäure den α-Chlor-α'-Nitrocampher. — Chlorhyd $C_{10}H_{15}O_2N_2Cl.HCl$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 162°. Wird durch Wasser dissociirt. Pikrat. Nadeln. Schmelzp.: 155°.

***Brompernitrosocampher** $C_{10}H_{15}O_2N_2Br = C_8H_{14}>C_2HBrO_2N_2$ (*S. 77—78*). Die beiden Isomeren (*α und *β) entstehen gleichzeitig bei der Einwirkung von Br auf Pernitrosocampher (ANGELICO, *R. A. L.* [5] **9** II, 47). Das β-Derivat entsteht aus d α-Derivat auch durch wässeriges Alkali. Beide Isomeren liefern mit Kaliumpermang Camphersäure. Mit Hydroxylamin geben sie in alkalischer Lösung das β-Campherdiox bei Gegenwart von Natriumacetat α- und δ-, wahrscheinlich auch γ-Campherdioxim (Bd. III, S. 500) (A., *R. A. L.* [5] **9** II, 49; *G.* **30** II, 295); daneben entsteht in kl Menge eine krystallinische Verbindung vom Schmelzp.: 208°.

a) *α-Derivat (*S. 77—78*). Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 114° (MONTALBANO, *G.* **30** II, 290).

b) *β-Derivat (*S. 78*). Rhombische (BOERIS), völlig farblose Krystalle aus Petrol äther. Schmelzp.: 67°. In Alkohol leichter löslich, als die α-Verbindung (A., M.).

4) ****Carvylamin*** $C_{10}H_{15}.NH_2$ (*S. 78*). *B.* Bei der Reduction von Nitrosopinenbro (WALLACH, *A.* **313**, 368).

Bei der Reduction von Rechts-Carvoxim entstehen nebeneinander zwei verschied Carvylamine (α-d- und β-d-Carvylamin); bei der Reduction von Links-Carvoxim entste die beiden optisch entgegengesetzten Carvylamine (α-l- und β-l-Carvylamin). Die beid α-Basen und die beiden β-Basen vereinigen sich miteinander zu je einer racemischen V bindung. Es existiren mithin sechs isomere Carvylamine, welche in Form ihrer Benz derivate isolirt sind (GOLDSCHMIDT, A. FISCHER, *B.* **30**, 2069). Die α-Verbindungen kön von den β-Verbindungen annähernd als Nitrate getrennt werden; die β-Nitrate sind Wasser schwerer löslich. — Kp_{10}: 94°.

α-d-Carvylharnstoff $C_{11}H_{18}ON_2 = C_{10}H_{15}.NH.CO.NH_2$. Weisse Nädelchen. Schm punkt: 187°. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem Benzol, W und Chloroform (GOLDSCHMIDT, FISCHER, *B* **30**, 2072)

Benzoylcarvylamine $C_{17}H_{21}ON = C_{10}H_{15}.NH.CO.C_6H_5$. *α-d-Derivat (*S.* Nadeln. Schmelzp.: 169°. Leicht löslich in warmem Methylalkohol, Alkohol und Ben ziemlich schwer in Aether. $[\alpha]_D$: −91,9° in Chloroformlösung von D^{21}: 1,455 (G., F **30**, 2071).

α-l-Derivat. Nadeln. Schmelzp.: 169°. Leicht löslich in warmem Methylalk Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in Aether. $[\alpha]_D$: +92,6° in Chloroformlösung D^{22}: 1,474 (G., F.).

Racemisches α-Derivat. Nadeln (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 141° (G., *B.* **30**, 2074).

*β-d-Derivat (*S. 78*). Nadeln. Schmelzp.: 103°. Leichter löslich als die α-V bindung. $[\alpha]_D$: +176,6° in Chloroformlösung von D^{19}: 1,458 (G., F.).

β-l-Derivat. Schmelzp.: 103°. $[\alpha]_D$: −175,4° in Chloroformlösung von D^{21}: 1,

Racemisches β-Derivat. Prismen (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 140°. Leic löslich als die α-Verbindung (G., F.).

5) ****Fenchonimin, Fenchimin***

$$\begin{array}{l} CH_2\text{—}CH\text{—}CH.CH_3 \\ \mid \quad CH_3.C.CH_3 \quad \mid \\ CH_2\text{—}CH\text{—}C:NH \end{array}$$

(*S. 78*). *B.* Aus Fench nitrimin (s. u.) und 25%igem wässerigen Ammoniak (MAHLA, *B.* **34**, 3777). — Kp_{15}: $D^{14,5}$: 0,9322. n_D^{17}: 1,47809. α: 76,30° bei 19½° im 10 cm-Rohre. Wird durch Einle von Luft in ein Gemisch von Dihydrofenchonitril und Oxydihydrofenchonitril verwand — *$C_{10}H_{17}N.HCl$. Schmelzp.: 278°. Zersetzt sich bei 8-stdg. Erhitzen auf 180° u Bildung von Cymol. — Pikrat $C_{10}H_{17}N.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 202°.

***Fenchonnitrimin, Pernitrosofenchon** $C_{10}H_{16}O_2N_2$ (*S. 78*). Geht durch Beha lung mit 25%igem wässerigen Ammoniak in Fenchimin über (M., *B.* **34**, 3777).

*Isopernitrosofenchon $C_{10}H_{16}O_2N_2$ (*S. 78*). *B.* Bei der Behandlung einer alkoholischen Lösung von Fenchonnitrimin (s. o.) mit der theoretischen Menge von Semicarbazidchlorhydrat + Natriumacetat in der Kälte (RIMINI, *R. A. L.* [5] 9 I, 212).

Methylfenchimin $C_{11}H_{19}N = \begin{array}{l} CH_2—CH—CH.CH_2 \\ \quad\; CH_3.C.CH_3 \\ CH_2—CH—C:N.CH_3 \end{array}$. *B.* Aus Fenchimin durch Methylirung (MAHLA, *B.* 34, 3778). — $C_{11}H_{19}N.HJ$. Krystalle.

6) **Pinylamin* (*S. 78—79*).

S. 78 *Z. 10—9 v. u. statt:* „*Isocarron* $C_{10}H_{14}O$" *lies:* „*Pinylalkohol* $C_{10}H_{16}O$".

Pinylsenföl $C_{11}H_{15}NS = C_{10}H_{15}.N:CS$. Kp_{14}: 142—143° (v. BRAUN, RUMPF, *B.* 35, 832).

8) ***Camphenamin*** $C_8H_{14}<\begin{array}{l}C.NH_2\\ CH\end{array}$. *B.* Durch Uebergiessen von 1-Chlor-2-Aminocamphan (S. 62) mit Natronlauge (DUDEN, *B.* 33, 481). — *Darst.* Aus Chlorcamphanamin und Destillation mit Wasserdampf. Ausbeute: 42% (D., MACINTYRE, *A.* 313, 70). — Bewegliches, muss riechendes Oel. D^{20}: 0,9399. Kp_{748}: 205—207°. Kp_{300}: 160—161°. n_D^{20}: 1,4955. $[\alpha]_D^{19}$: — 4° 9' (2,3475 g in 14,924 g Holzgeist). Addirt Brom. Entfärbt sodaalkalisches Permanganat. Liefert mit conc. Salzsäure Chlorcamphanamin. Zieht an der Luft CO_2 an unter Bildung eines krystallinischen Carbonats. Durch salpetrige Säure entsteht das Nitrit, dann β-Isocampher (Spl. Bd. III, S. 372). — $C_{10}H_{17}N.HCl$. Blättchen. Schmelzp.: 250°. In Wasser leicht löslich. Sublimirt unzersetzt. — $(C_{10}H_{17}N)_2.H_2PtCl_6$. Mikroskopische Tafeln. Schmelzp.: 267—268°. In Wasser schwer löslich. — $C_{10}H_{17}N.HAuCl_4$. Nadeln. Schmelzp.: 57—58°. — Nitrat. Blättchen aus Wasser. Schmelzp. 198—199°. In Wasser ziemlich schwer löslich. — Sulfat. Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 272°. — $(C_{10}H_{17}N_2)_2.H_2SO_4 + ZnSO_4 + 6H_2O$. Blättchen aus Wasser. Zersetzt sich bei 280°. In Wasser schwer löslich. Dient zur Isolirung der Base. — Pikrat. Prismen. Schmelzp.: 214—215° (unter Zersetzung).

Acetylderivat $C_{12}H_{19}ON = C_{10}H_{15}.NH.CO.CH_3$. Stäbchen aus Aether. Schmelzpunkt: 100° (DUDEN, MACINTYRE, *A.* 313, 74).

Camphenylharnstoff $C_{11}H_{18}ON_2 = C_{10}H_{15}.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus Camphenamin und KCNO in Wasser (D., M., *A.* 313, 75). — Prismen aus Holzgeist. Schmelzp.: 190°.

Benzolsulfonylcamphenamin $C_{16}H_{21}O_2NS = C_{10}H_{15}.NH.SO_2.C_6H_5$. Rhombische Tafeln aus Aether-Ligroin. Schmelzp.: 95—96°. Fast unlöslich in überschüssiger Normal-Natronlauge. Mit überschüssiger 6—7%iger Natronlauge fällt das schwer lösliche Natriumsalz in dicker Nadelfilz aus; der in Lösung bleibende Antheil ist jedoch so stark hydrolytisch gespalten, dass beim Durchschütteln mit Aether das Salz völlig in Lösung geht und alles Sulfamid extrahirt wird (*D., B.* 33, 477, 482, 488).

9) ***l-Aminocamphen*** $C_{10}H_{15}.NH_2$ [entspricht in der Structur dem Hydroxycamphen (Spl. Bd. III, S. 372)] (*Verschieden von dem sub Nr. 8 behandelten Aminocamphen.*) *B.* Aus 1-Nitrocamphen (Spl. Bd. III, S. 399) durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig (FORSTER, *Soc.* 79, 649). — Durchsichtige Krystalle. Schmelzp.: 46°. Kp_{756}: 191—192°. $[\alpha]_D$: + 59,7° (0,4453 g in 25 ccm absolutem Alkohol); + 43,4° (0,4803 g in 25 ccm Benzol). Entfärbt Brom in Chloroformlösung. Reducirt neutrale $KMnO_4$-Lösung, nicht aber ammoniakalische $AgNO_3$-Lösung. Durch Einwirkung von Acetanhydrid entsteht ein Körper vom Schmelzp.: 79° neben Campher. Durch salpetrige Säure entsteht 1-Hydroxycamphen. — $(C_{10}H_{17}N)_2H_2PtCl_6 + H_2O$. Plättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 248° (unter Zersetzung). — Sulfat. Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 256°. — Pikrat $C_{16}H_{20}O_7N_4$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 231° (unter Zersetzung).

Phenylharnstoffderivat $C_{17}H_{22}ON_2 = C_{10}H_{15}.NH.CO.NH.C_6H_5$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 213° (FORSTER, *Soc.* 79, 651).

Benzoylderivat $C_{17}H_{21}ON = C_{10}H_{15}.NH.CO.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 157°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Alkohol. $[\alpha]_D^{18}$: + 30,9° (0,3701 g in 25 ccm absolutem Alkohol (F.).

Benzylidenderivat $C_{17}H_{21}N = C_{10}H_{15}N:CH.C_6H_5$. Platten aus Alkohol. Schmelzpunkt: 68° (FORSTER, *Soc.* 79, 650).

7a. Basen $C_{12}H_{21}N$.

N-Methylcamphanmorpholin $C_{12}H_{21}ON = C_8H_{14}<\begin{array}{l}CH.N(CH_3).CH_2\\ CH.O\;—\;CH_2\end{array}$ s. Spl. Bd. III, S. 361.

Basen $C_nH_{2n}N$.

[illegible]-Methyl-3-Oxäthylcamphanpyrrolidin $C_{15}H_{27}ON$ =

$C_8H_{14}<$ CH —— CH.CH(OH)CH$_3$ / CH.NH.CH.CH$_3$. *B.* Aus 2-Methyl-3-Aceto-Camphenpyrrolin (S. 134) [illegible] Natriumamalgam in schwach salzsaurer Lösung bei 0°. Das Rohproduct wird [illegible] in zwei Basen getrennt (DUDEN, TREFF, *A.* **313**, 43).

Base A. Dünne Säulen aus Ligroïn. In Aether und den meisten orga[nischen] Mitteln leicht, in heissem Wasser schwer löslich. Reagirt stark alkalisch. Wi[rd in] [illegible]scher Lösung nicht, von Permanganat langsam, von heisser Chromsäuremi[schung] schnell oxydirt. — Platinat. Sechsseitige Tafeln aus Salzsäure. Zersetzt sich be[i] bis 185°. — Pikrat. Stäbchen aus Wasser. Zersetzt sich bei 220—221°.

Base B. Hauptproduct der Reduction des Methylacetylcamphenpyrrolins [mit] Natrium in siedendem Alkohol. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 222°. Ist in [A...] Ligroïn und Wasser schwer löslich. Verhält sich chemisch wie die Base A. — Pla[tinat.] Körnige Krystalle. Zersetzt sich bei 129—130°. — Pikrat. Nadeln aus (verdü[nntem]) Alkohol). Zersetzt sich bei 187°.

I. *Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_2N$ der Basen $C_nH_{2n-5}N$ (*S. 79—8*

1. *Carbopyrrolsäure $C_5H_5O_2N = HO_2C.C_4H_3>NH$ (*S. 79—84*).

1) ***Pyrrolcarbonsäure(2), Pyrrol-α-Carbonsäure*** CH——CH / CH.NH.C.CO$_2$H (*S. 79*

B. Durch Erwärmen von α-Pyrrolaldehyd (S. 80), in sehr verdünnter Natronlauge [...] mit $KMnO_4$ auf 40—50° (BAMBERGER, DJIERDJIAN, *B.* **33**, 541). — Blättchen aus W[...] die bei 208,5° aufschäumen.

N-α-Pyrroylpyrrol $HN<C_4H_3.CO.N<C_4H_4$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 100 sub* 5°.

Pyrrol-α-Carbonsäurehydrazid, α-Pyrroylhydrazin $C_5H_7ON_3 = NH<C_4H_3.CO$. NH.NH$_2$. *B.* Beim Erhitzen des Methylesters der Pyrrol-α-Carbonsäure (Hptw. B[d. IV,] S. 80) mit der berechneten Menge einer 50%igen wässerigen Lösung von Hydrazin[hydrat] (PICCININI, SALMONI, *R. A. L.* [5] **9** I, 359; *G.* **32** I, 247). — Farbloses Pulver (au[s ver]dünntem Alkohol), bei 210° sich gelb färbend, bei 231—232° schmelzend. Schwer [löslich] in reinem Alkohol. Zeigt stark reducirende Eigenschaften.

Pyrroylhydrazon des Benzaldehyds $C_{12}H_{11}ON_3 = NH<C_4H_3.CO.NH.N:CH$[...] *B.* Aus Pyrrol-α-Carbonsäurehydrazid (s. o.) und Benzaldehyd (P., S., *R. A. L.* [5] **9** [I, ...] *G.* **32** I, 248). — Farblose Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 164—165°.

α-Pyrroylazid $C_5H_4ON_4 = NH<C_4H_3.CO.N<\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}$. *B.* Durch Einwirkun[g] salpetriger Säure auf das Pyrrol-α-Carbonsäurehydrazid (s. o.) (P., S., *R. A. L.* [5 ...] 359; *G.* **32** I, 249). — Kryställchen. Schmelzp.: 105° (unter Zersetzung). Unlösl[ich in] kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Aether, löslich in kaltem Alkohol ohne Zers[etzung.] Geht in saurer Lösung durch nascirenden Wasserstoff in das Pyrrol-α-Carbonsäu[re...] (Hptw. Bd. IV, S. 80) über.

N-Phenylpyrrol-α-Carbonsäure $C_{11}H_9O_2N = C_6H_5.N<C_4H_3.CO_2H$. *B.* Au[s dem] neutralen Anilinsalz der Schleimsäure (Hptw. Bd. II, S. 311) durch Erhitzen auf [...] wird von der gleichzeitig entstehenden N-Phenylpyrrol-α,α'-Dicarbonsäure (S. 76) [durch] Lösen in Alkali und Fällen der Lösung mit HCl getrennt, wobei die Dicarbons[äure in] Lösung bleibt (PICTET, STEINMANN, *C.* **1902** I, 1298). Beim Erhitzen des Anilids [...] mit alkoholischem Kali auf 150° (P., ST., *B.* **35**, 2530). — Geruch- und geschm[acklose] Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). Schmelzp.: 166° (unter Zerset[zung).] Unlöslich in kaltem Wasser und Petroleumäther, sehr leicht löslich in Alkohol und B[enzol.] Die salzsaure, alkoholische Lösung färbt, wahrscheinlich infolge der Bildung von P[henyl]pyrrol (S. 67), Fichtenholz violett. Löst sich in heissem Wasser unter Zersetzung i[n CO_2] und Phenylpyrrol. — NH_4-Salz. Krystallisirt gut, wird durch heisses Wasser [disso]ciirt. — $Ca(C_{11}H_8O_2N)_2.H_2O$. Weisse, krystallinische Fällung, welche an der Luft al[lmäh]lich hellroth wird. — $Cu(C_{11}H_8O_2N)_2$. Amorphe, hellgrüne Fällung. Unlöslich in W[asser,] ziemlich löslich in Benzol und Chloroform. Enthält Krystallwasser, welches es be[im ...] unter Annahme einer dunkelgrünen Färbung verliert. — $Ag.C_{11}H_8O_2N$. Weisse F[ällung.]

N-Phenylpyrrol-α-Carbonsäuremethylester $C_{12}H_{11}O_2N = C_6H_5.N<C_4H_3$[.CO$_2$]CH$_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure (s. o.) und Methyljodid (P., ST., *C.* **1**[902 I,] 1298; *B.* **35**, 2532). — Farblose Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.[...] Kp: 282° (ohne Zersetzung; uncorr.). Färbt mit HCl befeuchtetes Fichtenholz nich[t.]

Aethylester $C_{13}H_{13}O_2N = C_6H_5.N < C_4H_3.CO_2.C_2H_5$. Farblose Flüssigkeit. Kp: 289° (P., St., C. 1902 I, 1298; B. 35, 2532).

Anilid $C_{17}H_{14}ON_2 = \begin{matrix} HC \text{———} CH \\ HC.N(C_6H_5).C.CO.NH.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei der trockenen Destillation von schleimsaurem Anilin (Hptw. Bd. II, S. 311), neben anderen Producten (P., St., B. 35, 2530). — *Darst.* Durch Erhitzen von schleimsaurem Anilin im Paraffinbade auf 240° (P., St.). — Weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 136°. Giebt in alkoholischer Lösung die Fichtenspahnreaction nicht. Liefert durch kurzes Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150° N-Phenylpyrrol-α-Carbonsäure (S. 74).

S. 82, Z. 5 v. u. statt: „2055" lies: „1055".
S. 83, Z. 2 u. 3 v. o. füge hinzu: „Der **Methylester** *schmilzt bei 129° (D., Z.)."*

S. 83, Z. 14 v. o. ist zu streichen.

Methyloxazolcarbonsäure $C_5H_5O_3N$ *s. S. 76.*

2. *Säuren $C_6H_7O_2N$ (*S. 84—85*).

2) ***Pyrrylessigsäure*** $NH < C_4H_3.CH_2.CO_2H$. **N-Methylpyrrylessigsäure** $C_7H_9O_2N = CH_3.N < C_4H_3.CH_2.CO_2H$. *B.* Der Aethylester (Kp: 230—240°) entsteht aus Diazoessigester (Spl. Bd. I, S. 844) und Pyrrol oder 1-Methylpyrrol (Hptw. Bd. IV, S. 66) bei 130°; man verseift mit Baryt (Piccinini, *R. A. L.* 5, 8 I, 314). — Blättchen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 113—114°. Leicht löslich in Wasser.

Dimethisoxazolcarbonsäure $C_6H_7O_3N$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 87.*

3. *Säuren $C_7H_9O_2N$ (*S. 85—86*).

1) ****2,4-Dimethylpyrrolcarbonsäure(3)*** $NH<\begin{matrix} C(CH_3):C.CO_2H \\ CH{=\!=}C.CH_3 \end{matrix}$ (*S. 85—86*).

***Aethylester** $C_9H_{13}O_2N = HN < C_4H(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$ (*S. 85*). *B.* Durch Eintragen von 20 g Zinkstaub zu einer Lösung von 13 g Acetessigester und 10 g Isonitrosoaceton (Spl. Bd. I, S. 503) in 50 g 70%iger Essigsäure (Knorr, Lange, *B.* 35, 3007). — Krystalle. Schmelzp.: 75—76°. Kp_{110}: 225—230° (K., L.); Kp_{35}: 181—182° (Feist, *B.* 35, 1652).

S. 86, Z. 17 v. o. statt: „B. 21" lies: „B. 22".

2) ****2,5-Dimethylpyrrolcarbonsäure(3)*** $NH<\begin{matrix} C(CH_3):CH \\ C(CH_3):C.CO_2H \end{matrix}$ (*S. 86*). *B.* {.... Chloraceton und Acetessigester .... Ammoniak (Hantzsch, ...)}; daneben entsteht 2,5-Dimethylfurancarbonsäure(3)-Ester (Spl. Bd. III, S. 507) und eine Verbindung $C_7H_{14}O_4$ (Feist, *B.* 35, 1539, 1545).

1-Phenyl-2,5-Dimethylpyrrol-Carbonsäure(3) $C_{13}H_{13}O_2N = C_6H_5.N < C_4H(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Aethylesters (s. u.) mit alkoholischem Kali (Feist, *B.* 35, 1546). — Kryställchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 205° (unter Zersetzung).

Aethylester $C_{15}H_{17}O_2N = C_6H_5.N < C_4H(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch 1—2-stdg. Erwärmen von 14 g Acetessigester, 10 g Monochloraceton (Spl. Bd. I, S. 502) und 40 g Anilin (F., *B.* 35, 1546). — Krystalle. Schmelzp.: 43°. Kp_{40}: 225°.

4. *Säuren $C_8H_{11}O_2N$ (*S. 86*).

2) ***N-Methylderivat der Carbonsäure*** $\left|\begin{matrix} CH_2.CH-CH.CO_2H \\ NH \quad CH \\ CH_2.CH-CH \end{matrix}\right.$ *und Derivate s.* **Anhydroecgonin**, *Hptw. Bd. III, S. 870 ff. u. Spl. Bd. III, S. 646.*

5. *Dihydrocollidincarbonsäure $C_9H_{13}O_2N = CH_3.CH<\begin{matrix} CH \quad - \quad C(CH_3) \\ C(CO_2H):C(CH_3) \end{matrix}>NH$ (*S. 66*).

Aethylester $C_{11}H_{17}O_2N = C_9H_{12}NO_2(C_2H_5)$ (*identisch mit der im Hptw. Bd. IV, S. 86, Z. 5—2 v. u. beschriebenen Verbindung?*). *B.* Aus Acetyldihydrocollidinmonocarbonsäureester (S. 76) durch 40%ige Kalilauge (?) (Knoevenagel, Ruschhaupt, *B.* 31, 1032). Aus Hydrocollidindicarbonsäureester (S. 79) durch conc. Kalilauge (Cohnheim, *B.* 31, 1035). — Schmelzp.: 89—90°. Leicht löslich in Aether. Reducirt Permanganatlösung in der Kälte.

3. *Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-?}O_2N$ u. s. w. der Basen $C_nH_{2n-?}N$ (S. 87–

Säurenitrile $NH<C_nH_{2n-?}O.CN$ der Basen $C_nH_{2n-?}N$ entstehen aus Cyan[illegible] oder Aceton und NH_3 oder primären Basen: $2 CH_3.CO + CH_2(CN).CO_2.C_2H_5 + N$[illegible] $= NR<\begin{matrix}C(CH_3):CH_2 \\ CO—C(CN)\end{matrix}>C.CH_3 + C_2H_5.OH + 2H_2O$ (Guareschi, B. 28 Ref. 450).

1. *Säuren $C_5H_5O_3N$ (S. 87).

2-Methyloxazolcarbonsäure(4) $\begin{matrix}HC—O \\ HO_2C.C.N:C.CH_3\end{matrix}$. B. Bei der Oxydation [illegible] 2.4-Dimethyloxazol (S. 69) mit $KMnO_4$ (Cunningham, B. 30, 2[illegible]). — Nadeln aus W[illegible] Schmelzp.: 1[illegible]–2[illegible]°. Leicht löslich in Wasser. — Silbersalz. Amorpher Nieder[illegible]

3. *Säuren $C_6H_5O_3N$ (S. 87–88).

2) ***Pyridon(4)-Carbonsäure(2).*** Derivate s. *Hptw. Bd. IV, S. 153–154.*

5a. Säuren $C_7H_?O_3N$, *welche als* Ketooxy-Methyldihydropyridincarbonsä[illegible] *aufgefasst werden können, s. S. 121.*

5b. „Pyrrylmesoxylsäure" $C_7H_5O_4N = NH<C_4H_2.CO.CO.CO.OH$.

Derivate s. Hptw. Bd. IV, S. 82, Z. 3–12 v. o. und Z. 15–33 v. o.

7. *Säuren $C_9H_{13}O_3N$ (S. 89).

2) ***2,2,4-Trimethyl-2,3-Dihydropyridon(6)-Carbonsäure(5)*** $\begin{matrix}HO_2C.C=C(CH_3).CH_2 \\ CO—NH—C(CH_3)_2\end{matrix}$. Nitril $C_9H_{12}ON_2 = \begin{matrix}NC.C=C(CH_3).CH_2 \\ CO—NH—C(CH_3)_2\end{matrix}$ und Deri[illegible] s. *Hptw. Bd. IV, S. 75, Z. 15 v. u. bis S. 76, Z. 4 v. o. und Spl. Bd. IV, S. 70–71.*

8. *Säuren $C_9H_{11}O_3N$ (S. 89).

2) ****2,4-Dimethyl-3-Acetylpyrrolcarbonsäure(5)*** (*S. 89*). Dimolekul[illegible] Anhydrid s. Tetramethyldiacetylpyrokoll *Hptw. Bd. IV, S. 102–103.*

8a. 2,3,4-Trimethyl-6-Methylol-2-Oxy-1,2-Dihydropyridincarbonsäur[illegible]

$C_{10}H_{15}O_4N$. Anhydrid des N-Methylderivats s. Pseudoammoniumbase aus [illegible] methylchinolid-Jodmethylat, *S. 117.*

9. *Acetyldihydrocollidinmonocarbonsäureäthylester $C_{13}H_{19}O_3N =$

$CH_3.CH<\begin{matrix}C(CO_2.C_2H_5):C(CH_3) \\ C(CO.CH_3)—C(CH_3)\end{matrix}>NH$ (*S. 90*). Wird durch 10%ige Kalilauge in Dim[illegible] cyclohexenon, durch 40%ige Kalilauge in Dihydrocollidinmonocarbonester(?) (S. 75) [illegible] wandelt (Knoevenagel, Ruschhaupt, *B.* **31**, 1032).

4. *Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-?}O_4N$ der Basen $C_nH_{2n-?}N$ (*S. 90–96*).

1. *Pyrroldicarbonsäure(2,5) $C_6H_5O_4N = \begin{matrix}CH—CH \\ HO_2C.C.NH.C.CO_2H\end{matrix}$ (*S. 90–91*).

S. 91, Z. 7 v. o. füge hinzu: „Bell, B. ***10****, 1865".*

N-Phenylpyrrol-α,α'-Dicarbonsäure $C_{12}H_9O_4N = C_6H_5.N<C_4H_2(CO_2H)_2$. *B.* [illegible] dem neutralen Anilinsalz der Schleimsäure durch Erhitzen auf 240° neben der N-Ph[illegible] pyrrol-α-Carbonsäure (S. 74), wird nach Fällung der letzteren aus der alkalischen Lö[illegible] mittels HCl aus der Mutterlauge durch Concentration gewonnen (Pictet, Stein[illegible] C. 1902 I, 1298; *B.* **35**, 2533). — Krystalle aus Wasser. Zersetzt sich bei 240°, [illegible] zu schmelzen, in CO_2 und Phenylpyrrol (S. 67). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Petroleumäther. Wird durch S[illegible] der wässerigen Lösung nicht zersetzt. Färbt Fichtenholz nicht. — $Ag_2.C_{12}H_7O_4N$.

S. 91, Z. 25 v. o. die Structurformel muss lauten: $N\begin{cases}C(CH_3)\\ C(CO_2H):C.CO_2H\end{cases}$ *S*.

2. *Säuren $C_8H_9O_4N$ (*S. 91—93*).

1) ***2,5-Dimethylpyrroldicarbonsäure(3,4)** $NH\begin{cases}C(CH_3):C.CO_2H\\ C(CH_3):C.CO_2H\end{cases}$ (*S. 91—92*).

*Diäthylester $C_{12}H_{17}O_4N = C_8H_7NO_4(C_2H_5)_2$ (*S. 91*). *B.* Durch Erwärmen des 2-Amino-[illegible]-Dicarbonsäurediäthylester(3,4) für sich, sowie mit Eisessig, Alkohol oder [illegible] Mineralsäuren (KNORR, RABE, *B.* **33**, 3803). Aus dem Dibenzoylderivat der [illegible] des Diacetbernsteinsäureesters durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak, [illegible] Benzamid (PAAL, HÄRTEL, *B.* **30**, 1995).

1-Oxyäthyl-2,5-Dimethylpyrroldicarbonsäure(3,4)-Diäthylester $C_{14}H_{21}O_5N = HO.CH_2.CH_2.N\begin{cases}C(CH_3):C.CO_2.C_2H_5\\ C(CH_3):C.CO_2.C_2H_5\end{cases}$. *B.* Aus Aethylolamin und Diacetbernsteinsäureester (KNORR, RABE, D.R.P. 116335; *C.* **1901** I, 71). — Schmelzp.: 45°.

2,5-Dimethylpyrrol-3,4-Dicarbonsäurediäthylester-1-Benzoylbrenztraubensäureäthylester $C_{24}H_{27}O_7N = \begin{matrix}C_2H_5.O_2C.C:C(CH_3)\\ C_2H_5.O_2C.C:C(CH_3)\end{matrix}>N.C_6H_4.CO.CH_2.CO.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus 1-[p-Acetophenyl]-2,5-Dimethylpyrrol-3,4-Dicarbonsäureester (s. u.) und Oxalsäureäthylester mit Natrium (BÜLOW, NOTTBOHM, *B.* **36**, 395). — Gelbliche Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 123°. Schwer löslich in Ligroin und Wasser, sonst leicht [illegible] löslich in kalter, verdünnter Natronlauge ohne Zersetzung. Giebt in alkoholischer Lösung durch $FeCl_3$ eine Rothfärbung. Liefert durch Spaltung mit 30%iger Natronlauge in der Siedehitze 1-[p-Acetophenyl]-2,5-Dimethylpyrrol-3,4-Dicarbonsäureester.

Semicarbazon $C_{25}H_{30}O_8N_4$. *B.* Aus dem 2,5-Dimethylpyrrol-3,4-Dicarbonsäureester-1-Benzoylbrenztraubensäureester (s. o.) und salzsaurem Semicarbazid bei Gegenwart von Natriumacetat (B., N., *B.* **36**, 397). — Nadeln. Schmelzp.: 134°.

Hydroxylaminderivat $C_{24}H_{28}O_7N_2$. *B.* Aus dem 2,5-Dimethylpyrrol-3,4-Dicarbonsäureester-1-Benzoylbrenztraubensäureester (s. o.) und Hydroxylaminchlorhydrat (B., N., *B.* **36**, [illegible]). — Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 189°.

1-[p-Acetophenyl]-2,5-Dimethylpyrrol-3,4-Dicarbonsäureester $C_{20}H_{23}O_5N = \begin{matrix}C_2H_5.O_2C.C:C(CH_3)\\ C_2H_5.O_2C.C:C(CH_3)\end{matrix}>N.C_6H_4.CO.CH_3$. *B.* Aus p-Aminoacetophenon und Diacetbernsteinsäureester in Eisessig unter Rückfluss (B., N., *B.* **36**, 394). Aus 2,5-Dimethylpyrrol-3,4-Dicarbonsäureester-1-Benzoylbrenztraubensäureäthylester (s. o.) durch Erhitzen mit [illegible]iger Natronlauge (B., N.). — Farblose Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 114°.

p-Phenylen-Bis-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäurediäthylester $C_{30}H_{36}O_8N_2 = C_6H_4\left[N\begin{cases}C(CH_3):C.CO_2.C_2H_5\\ C(CH_3):C.CO_2.C_2H_5\end{cases}\right]_2$. *B.* Durch Kochen von p-Phenylendiamin und Diacetbernsteinsäureester in essigsaurer Lösung (B., *B.* **33**, 2367). — Schuppen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 172—173°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

o-Tolyl-2,5-Dimethylpyrrol-3,4-Dicarbonsäure $C_{15}H_{15}O_4N = CH_3.C_6H_4.N\begin{cases}C(CH_3):C.CO_2H\\ C(CH_3):C.CO_2H\end{cases}$. *B.* Man diazotirt m-Amino-o-tolyldimethylpyrroldicarbonsäureester (s. u.), giebt die Diazoniumlösung tropfenweise zu einer kalten Natronlösung und trägt die Mischung bei 5° in eine Zinnoxydulnatriumlösung ein; das ausgeschiedene Harz verseift man mit methylalkoholischem Kali (B., LIST, *B.* **35**, 685). Durch Condensation von o-Toluidin mit Diacetbernsteinsäureester in Eisessiglösung (B., L.). — Prismatische Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 203—204°. Löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Benzol. Zeigt die Fichtenspahnreaction. — $Ag_2C_{15}H_{13}O_4N$. Amorphes Pulver. Unlöslich in den gebräuchlichen Mitteln, löslich in Ammoniak und Cyankalium ohne Zersetzung.

m-Amino-o-tolyl-2,5-Dimethylpyrrol-3,4-Dicarbonsäurediäthylester $C_{19}H_{24}O_4N_2 = H_2N.C_6H_3(CH_3).N<C_4(CH_3)_2(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Condensation von molekularen Mengen [illegible]-Toluylendiamin und Diacetbernsteinsäureester in verdünnter, alkoholischer Lösung bei 40—50° und 4-tägiges Stehen bei Wintertemperatur (B., L., *B.* **35**, 684). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 105—106°. Löslich in 20%iger Salzsäure, sowie in organischen Mitteln. Liefert nach dem Diazotieren und Zersetzen

[illegible] Diazotirung mit Zinnoxydulnatrium [illegible] [illegible]

p-Acetamino-[illegible]-tolyl-2,5-Dimethylpyrrol-3,4-Dicarbonsäure[illegible]ester [illegible] = [illegible] $N<C_4H_2(CO_2C_2H_5)$ … $NH.CO.CH_3$

B. Aus [illegible] und 4-Acetamino-2-Amino[illegible] (B., L., B. 35 [illegible]). — Schmelzp.: [illegible]. [illegible] in Aether und Ligroin, [illegible].

m-Tolyl-2,5-Dimethylpyrrol-3,4-Dicarbonsäure [illegible] = CH_3 … $N<\frac{C(CH_3):C.CO_2H}{C(CH_3):C.CO_2H}$

B. Durch Condensation von m-Toluidin und Diacetbernsteinsäureester in [illegible] und Verseifung des entstandenen Harzes mit methylalkoholischem Kali (B., L., B. 35, [illegible]). — Schmelzp.: [illegible] bis 2[illegible]° unter Zersetzung. Leicht löslich in Na_2CO_3-Lösung. Liefert beim Erhitzen [illegible] bei gewöhnlichem Druck 1-m-Tolyl-2,5-Dimethylpyrrol (S. [illegible]). — $Ag.C_{15}H_{13}O_4$[illegible] [illegible] in Ammoniak und Cyankaliumlösung.

*p-Tolyl-2,5-Dimethylpyrroldicarbonsäure $C_{15}H_{15}O_4N = CH_3.C_6H_4.N<C_4H_2(CO_2H)$[illegible] (S. 92). B. Durch Kochen von diazotirter m-Amino-p-tolyl-2,5-Dimethylpyrroldicarbonsäure (s. u.) mit Alkohol oder von deren Hydrazin mit $CuSO_4$ bezw. $FeCl_3$-Lösung (B., L., B. 35, 191).

m-Amino-p-tolyl-2,5-Dimethylpyrroldicarbonsäure $C_{15}H_{16}O_4N_2$ = $H_3C.C_6H_3(NH_2).N<C_4H_2(CO_2H)$[illegible]

B. Man kocht salzsaures 3,4-Diaminotoluol (1 Mol.) und Diacetbernsteinsäureester (2 Mol.) in Alkohol + Eisessig und verseift den entstandenen Ester mit Kali (B., L., B. 35, 190). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 205° unter Zersetzung. Schwer löslich in organischen Mitteln. Durch Austausch von NH_2 gegen H entsteht p-Tolyldimethylpyrroldicarbonsäure (s. o.). — Saures Ammoniumsalz $NH_4.C_{15}H_{15}O_4N_2$. — $Ag.C_{15}H_{15}O_4N_2$. Schwer löslich in heissem Wasser, leicht in NH_3.

o-Amino-p-tolyl-2,5-Dimethylpyrroldicarbonsäure $H_3C.C_6H_3(NH_2).N<C_4H_2(CO_2H)$[illegible] und Derivate s. *Hptw. Bd. IV, S. 549, Z. 24–31 v. o. u. Spl. dazu.*

o-Toluylen-Bis[-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure] $C_{23}H_{22}O_8N_2$ = $CH_3.C_6H_3\left[N<\frac{C(CH_3):C(CO_2H)}{C(CH_3):C(CO_2H)}\right]_2$. B. Man kocht 3,4-Diaminotoluol (1 Mol.) mit Diacetbernsteinsäureester (2 Mol.) in einem Gemisch von Alkohol und Eisessig und verseift den entstandenen Ester mit Kali (B., L., B. 35, 188). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 272°. — $Ag_4.C_{23}H_{18}O_8N_2$. Weisser Niederschlag.

p-Toluylen-Bis[-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure $C_{23}H_{22}O_8N_2$ = $CH_3.C_6H_3\left[N<\frac{C(CH_3):C.CO_2H}{C(CH_3):C.CO_2H}\right]$ … $\frac{HO_2C.C:C(CH_3)}{HO_2C.C:C(CH_3)}>N$

B. Durch Verseifen des Esters (s. u.) mit 20%igem, methylalkoholischem Kali (B., L., B. 35, 683). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 275° (unter Zersetzung). Von den vier Carboxylgruppen sind nur zwei mit Kali und Phenolphtalein titrirbar. — $Ag_4.C_{23}H_{18}O_8N_2$. Röthlich weisses Pulver.

Tetraäthylester $C_{31}H_{38}O_8N_2 = C_{23}H_{18}N_2O_8(C_2H_5)_4$. B. Durch Condensation von p-Toluylendiaminchlorhydrat, mit Diacetbernsteinsäureester in neutraler, alkoholisch-wässeriger Lösung in der Siedehitze (B., L., B. 35, 683). — Krystalle. Schmelzp.: 18[illegible]

S. 92, Z. 24–21 v. u. sind die Artikel „Phenyldimethylpyridazindicarbonsäure" und „Diäthylester" zu streichen; vgl. dagegen Hptw. Bd. IV, S. 549, Z. [illegible] bis 17 v. o.

S. 93, Z. 8 v. u. muss die Structurformel lauten: „ $\begin{array}{c} CO_2H.C—C.CH_3 \\ CH_3.C \quad C \\ N.CO \end{array}$ ".

3. *Säuren $C_9H_{11}O_4N$ (S. 93–94).

2) **Hydrolutidindicarbonsäure* $CH_2<\frac{C(CO_2H):C(CH_3)}{C(CO_2H):C(CH_3)}>NH$ (S. 93–94). *Diäthylester $C_{13}H_{19}O_4N = C_9H_9NO_4(C_2H_5)_2$ (S. 93–94). a) *„Stabile Form" (S. 93–[illegible]). B. Durch Einwirkung von Acetessigester auf Formaldehyd und alkoholisches Ammoniak (Guareschi, Grande, C. 1899 II, 440). — Nadelförmige, fluorescirende Krystalle, bei 1[illegible]

völlig geschmolzen. Besitzt sehr schwach basische Eigenschaften. Unverändert löslich in conc. gekühlter Salzsäure und aus der Lösung bei sofortigem Zusatz von Wasser wieder fällbar (KNOEVENAGEL, FUCHS, B. 35, 1791). Bei der trockenen Destillation bilden sich CO, CO_2, C_2H_4, C_2H_6(?), $C_2H_5.OH$, Lutidindicarbonsäureester (S. 126) und 2,6-Dimethylnikotinsäureester (S. 113) (G., G.). Liefert beim Erhitzen in Gegenwart geringer Mengen Palladium auf 120°, sowie bei der Behandlung mit conc. Salzsäure ein Gemenge von Lutidindicarbonsäureester und Hexahydrolutidindicarbonsäureester (S. 46—47). Wird von $KMnO_4$ für sich nicht, wohl aber bei Gegenwart von Soda oder verdünnter Schwefelsäure oxydirt (K., F.).

*Isoester (*S. 94, Z. 18—26 v. o.*) ist als ein Gemenge von Lutidindicarbonsäureester (S. 126) und Hexahydrolutidindicarbonsäureester (S. 46—47) erkannt *und daher zu streichen*; desgleichen sein *Nitrosoderivat (*S. 94*), welches dasjenige der Hexahydroverbindung (S. 47) ist (K., F., B. 35, 1796).

4. *Säuren $C_{10}H_{13}O_4N$ (*S. 94—95*).

1) ****Hydrocollidindicarbonsäure*** $CH_3.C<^{C(CO_2H)——C(CH_3)}_{CH(CO_2H).CH(CH_3)}>N$ (*S. 94—95*).

*Diäthylester $C_{14}H_{21}O_4N = C_{10}H_{11}NO_4(C_2H_5)_2$ (*S. 94—95*). Zum Mechanismus der Synthese aus Acetessigester, Acetaldehyd und Ammoniak (bezw. Aldehydammoniak, Aethylidenacetessigester oder Aminocrotonsäureester) vgl.: KNOEVENAGEL, B. 31, 738; KN., BILLMANN, B. 33, 3807. — Gelbe, monokline Tafeln (ZWICK, Z. Kr. 33, 603). Zerfällt durch trockene Destillation bei 340—350° in CO, CO_2, CH_4, C_2H_4, $C_2H_5.OH$, 2,6-Dimethylnikotinsäureester (S. 113) und Lutidindicarbonsäureester (S. 126) (GUARESCHI, GRANDE, C. 1899 II, 440). Zerfällt bei der Behandlung mit conc. siedendem Alkali in Hydrocollidinmonocarbonsäureester (S. 75), Dimethylcyclohexenon, Dihydrocollidin (S. 70) und 2,4,6-Trimethylpyridin (S. 106) (COHNHEIM, B. 31, 1036).

S. 94, Z. 11 v. u. statt: „Quenda, Privatmitth.“ lies: „Guareschi, Quenda, C. ***1897*** *I, 903, 927“.*

5. *Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_5N$ und $C_nH_{2n-9}O_5N$ der Basen $C_nH_{2n-5}N$ (*S. 96—97*).

2a. **Dihydrolutidondicarbonsäure** $C_9H_{11}O_5N = CH_3.CH<^{CH(CO_2H)—CO}_{C(CO_2H):C(CH_3)}>NH$.

Diäthylester $C_{13}H_{19}O_5N = C_9H_9NO_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus molekularen Mengen Aethylidenmalonester und β-Aminocrotonester bei Zimmertemperatur (KNOEVENAGEL, BRUNSWIG, B. 35, 2176). — Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 54—54,5°. Schwer löslich in Wasser, sonst leicht löslich. Im Vacuum nur zum Theil unzersetzt destillirbar. Liefert beim kurzen Erhitzen mit 8%iger Natronlauge oder beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure auf 110—115° 3-Methyl-2-Methylsäure-Hexahydropyridon(?).

Verbindung $C_{17}H_{24}O_6N_2$ = $C_2H_5.O_2C.CH:C(CH_3).NH.CO.CH—CO$, $CH_3.CH<\;>NH(?)$, $C_2H_5.CO_2.C=C.CH_3$. *B.* Aus Aethylidenmalonester (1 Mol.) und β-Aminocrotonester (2 Mol.) bei 120—140° im Vacuum (K., B., B. 35, 2183). — Schmelzp.: 155° bis 157°. Unlöslich in Alkalien. Zersetzt sich beim Kochen mit 8%igem Alkali schwer, leichter beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure auf 100° unter Bildung einer Verbindung vom Schmelzp.: 196—197° (vermuthlich γ-Methyldihydro-α-Pikolon-β-Carbonsäureester).

3. *Säuren $C_7H_5O_5N$ (*S. 96—97*).

2) ***Pyridon(4)-Dicarbonsäure(3,5)*** *s. S. 127—128.*

6. *Tricarbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-5}N$ (*S. 97*).

2-Methylpyrrol-Tricarbonsäure(3,4,5) $C_8H_7O_6N = \begin{matrix} HO_2C.C——C.CO_2H \\ CH_3.C.NH.C.CO_2H \end{matrix}$.

Triäthylester $C_{14}H_{19}O_6N = HN<C_4(CH_3)(CO_2.C_2H_5)_3$. *B.* Durch Erhitzen von 6,5 g Aminocrotonsäureester mit 10 g Dioxobernsteinsäureester + einer Spur Kaliumdisulfat auf 130—140° und 1-stdg. Kochen der Schmelze mit Zinkstaub und Eisessig; daneben entsteht eine bei 149,5° schmelzende Verbindung $C_{19}H_{20}O_9N_2$ (Nädelchen, unlöslich in Alkalien und verdünnten Säuren) (FEIST, B. 35, 1559). — Kryställchen aus Aether. Schmelzpunkt: 104°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aether, kaum in Wasser.

6a. Tetracarbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-5}N$.

Pyrrol-2,4-Diessig-3,5-Dicarbonsäure $C_{10}H_9O_8N$ = $\frac{HO_2C.C\text{——}C.CH_2.CO_2}{HO_2C.CH_2.C.NH.C.CO_2H}$

B. Durch kurzes Erwärmen des Tetraäthylesters (s. u.) mit der dreifachen Menge al-
holischen Kalis (FEIST, *B.* 35, 1557). — Nädelchen mit $1H_2O$ aus Wasser. Schmilzt
220° unter Zersetzung und Bildung von 2,4-Dimethylpyrrol (S. 69).

Tetraäthylester $C_{18}H_{25}O_8N$ = $HN{:}C_4(CH_2.CO_2.C_2H_5)_2(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Durch
fügen von 5 g Natriumnitrit zu einer gekühlten Mischung von 30 g Acetondicarbons
ester mit 5 g Eisessig, allmähliches Eintragen von 65 g Zinkstaub und Aufkochen (F.
35, 1556). — Krystalle. Schmelzp.: 113—113,5°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol
Chloroform, ziemlich leicht in Aether und heissem, hochsiedenden Ligroïn, fast unlö
in verdünnten Säuren und Alkalien.

6b. Aldehyde der Basen $C_nH_{2n-5}N$.

α-Pyrrolaldehyd C_5H_5ON = $\frac{HC\text{——}CH}{HC.NH.C.CHO}$. *B.* Durch 15-stdg. Erwärmen von
Pyrrol (S. 66), 85 g Chloroform, 40 g Kali und 1200 g Wasser auf 50—55° (BAMBER
DJIERDJIAN, *B.* 33, 538). — Stark lichtbrechende, rhombische (GRUBENMANN) Prismen
Petroleumäther. Schmelzp.: 45°. Leicht löslich, ausser in kaltem Petroleumäther,
sich und mit Wasserdampf flüchtig, geruchlos. Giebt die Fichtenspahnreaction (
Hptw. Bd. IV, S. 64, Z. 9—11 v. o.) schwächer als Pyrrol. Oxydirt sich nicht an
Luft. Röthet fuchsinschweflige Säure (vgl. Hptw. Bd. I, S. 910 sub Nr. 3) nicht, sond
giebt mit derselben einen weisslichgelben Niederschlag, der in Aetzlauge grösstenth
mit röthlicher Farbe löslich ist. Die wässerige Lösung des Aldehyds färbt sich allmäh
braun. Schweflige Säure färbt sie innerhalb $1^1/_2$—2 Tagen tief dunkelroth.

Verbindung mit Natriumbisulfit $C_5H_6O_4NSNa$ = $NH{<}C_4H_3.CH(OH).SO_3$
Blättchen aus Wasser (B., D., *B.* 33, 539).

Pyrrol-α-Aldoxim $C_5H_6ON_2$ = $NH{<}C_4H_3.CH{:}N.OH$. Nadeln. Schmelzp.: 164
Leicht löslich (B., D., *B.* 33, 541).

7. *Ketone der Basen $C_nH_{2n-5}N$ (*S. 97—101*).

3. *Ketone $C_8H_{11}ON$ (*S. 99—100*).

1) ***2,4-Dimethyl-3-Acetylpyrrol*** $NH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3){:}C.CO.CH_3}{CH\quad C.CH_3}$ (*S. 99*). *B.* Du
Reduction von Acetylaceton (Spl. Bd. I, S. 530) + Isonitrosoaceton (Spl. Bd. I, S. 503)
Zinkstaub in essigsaurer Lösung (KNORR, LANGE, *B.* 35, 3007). — Schmelzp.: 137°.

8. *Polyketone der Basen $C_nH_{2n-5}N$ (*S. 101—103*).

4a. Diacetyldihydrolutidin $C_{11}H_{15}O_2N$ =

$CH_3.CO.C\quad C.C$
$CH_2{<}\quad{>}$
$CH_3.CO.C\quad C.C$

B. Beim Einleiten von NH_3 in die eisgekühlte, alkoholische Lösung
des Methylenbisacetylacetons (Spl. Bd. I, S. 544) (SCHOLTZ, *B.* 30,
2297). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 198°. Ziemlich leicht löslich
in Alkohol, viel weniger in Wasser. Die orangerothe Lösung in
conc. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Wasser gelb. Kalte conc. Salzsäure löst
einer rothen Flüssigkeit. Wird von salpetriger Säure zu Diacetolutidin (S. 137) oxyd

5. *2,4,6-Trimethyl-3,5-Diacetylhexazodiën, Diacetyldihydrocollidin $C_{12}H_{17}O_2N$ =

$CH_3.CO.C\quad C.C$
$CH_3.CH{<}\quad{>}$
$CH_3.CO.C\quad C.C$

(*S. 102*). *B.* Aus Aethylidenacetylaceton (Spl. Bd. I, S. 536) und
Acetylacetonamin (Hptw. Bd. I, S. 1016—1017) (KNOEVENAGEL,
RUSCHHAUPT, *B.* 31, 1029). — Gelbe Krystalle aus Alkohol.
Schmelzp.: 152°. Kp_{10}: 220—230°. Unlöslich in CS_2 und Ligroïn, sehr wenig lös
in Aether, löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. Schwach basisch. Liefert
siedender, 10%iger Natronlauge 1,3-Dimethylcyclohexenon(5) (Spl. Bd. I, S. 524).

N-Methylderivat $C_{13}H_{19}O_2N = (CH_3.CO)_2C_9H_{16}>N.CH_3$. *B.* Aus Acetylacetonmethylamin (Spl. Bd. I, S. 531) und Aethylidenacetylaceton (Spl. Bd. I, S. 536) (K., R., *B.* **31**, 1030). — Grünlichgelbe Nadeln. Schmelzp.: 118°. Fast unlöslich in CS_2, Ligroïn und Aether, löslich in Chloroform, Alkohol und Wasser.

D. *Basen $C_nH_{2n-5}N$ (Pyridinbasen) (*S. 103—186*).

V. Geringe Mengen scheinen im rumänischen Petroleum enthalten zu sein (Griffiths, Bluman, *Bl.* [3] **25**, 725). Kaukasisches Rohpetroleum und Masut enthalten 0,005—0,006% Pyridinbasen (Chlopin, *B.* **33**, 2837). — Pyridinbasen entstehen bei der trockenen Destillation von Kleie mit Kalk (Laycock, *Chem. N.* **78**, 210, 223).

Zur *Constitution* der Pyridinbasen vgl.: Knoevenagel, *B.* **31**, 746. Beweis für die Gleichwerthigkeit der 2- und 6-Stellung im Pyridinkern: Scholtz, Wiedemann, *B.* **36**, 845.

Thermochemische und *elektrochemische* Eigenschaften der Pyridinbasen: Constam, White, *Am.* **29**, 1.

Vergleichende Versuche am Pyridin und seinen Homologen über die Vereinigungsgeschwindigkeit mit *Alkylhalogeniden*: Menschutkin, *Ж.* **34**, 411; *C.* **1902** II, 86.

1. *Pyridin C_5H_5N (*S. 104—122*). *V.* Im schottischen Schieferöl (Garrett, Smythe, *Soc.* **81**, 451). *B.* Durch Erhitzen von Piperidon (Hptw. Bd. I, S. 1200) mit P_2O_5 (Wallach, *A.* **312**, 182). — Kp_{760}: 115,51° (Louguinine, *C. r.* **128**, 367); 115,2° (Constam, White, *Am.* **29**, 2). D^{15}_4: 0,989305 (C., W.). Oberflächenspannung: Dutoit, Friderich, *C. r.* **130**, 328. Molekulare Verbrennungswärme (const. Druck): 659,2 Cal. (C., W.). Verbrennungswärme im flüssigen Zustande: 664,68 Cal. (const. Vol.); Verbrennungswärme im gasförmigen Zustande: 673,7 Cal. (Delépine, *C. r.* **126**, 1794). Specifische Wärme, Verdampfungs- und Neutralisations-Wärme: De.; L., *C. r.* **128**, 366; *C.* **1900** I, 451; Kahlenberg, *C.* **1901** II, 83; C., W., *Am.* **29**, 1. Kryoskopisches Verhalten: Ampola, Rimatori, *G.* **27** I, 41, 61; Bruni, *G.* **28** I, 259. Molekulare Siedepunktserhöhung: 28,14° (Speranski, Goldberg, *Ж.* **32**, 808; *C.* **1901** I, 659); 30,7° (Rosenheim, Woye, *Z. a. Ch.* **15**, 314); 30,07° (Werner, *Z. a. Ch.* **15**, 18). n_D^{17}: 1,51068 (C., White). Spezifische elektrische Leitfähigkeit bei 25°: $0,96 \cdot 10^{-6}$ (Carrara, Levi, *G.* **32** II, 42; vgl. auch Sp., Go.). Elektrische Leitfähigkeit des Pikrats: Constam, White. Dissociirende Wirkung auf Elektrolyte: v. Laszczynski, v. Gorski, *C.* **1898** I, 800. Pyridin löst $AgNO_3$ und wirkt auf das gelöste $AgNO_3$ reducirend; es löst LiCl, $HgCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ (Sp., Go., *Ж.* **32**, 798; *C.* **1901** I, 659). Pyridin löst sich in flüssigem SO_2 mit gelber Farbe (Walden, *B.* **32**, 2864). Leitvermögen dieser Lösung: Wa., Centnerszwer, *Ph. Ch.* **39**, 556. Dielektricitätsconstante für Pyridin: R. Ladenburg, *Z. El. Ch.* **7**, 816; Schlundt, *C.* **1901** I, 1185.

Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: Berthelot, *C. r.* **126**, 780. Elektrolytische Reduction: Pincussohn, *Z. a. Ch.* **14**, 395. {Trockenes Chlor, in Pyridin geleitet, erzeugt} ein Additionsproduct und Trichlorpyridin (S. 93) (Sell, Dootson, *Soc.* **73**, 442). Durch Einleiten von Chlor in Pyridinhydrochlorid bei 115—120° entsteht ein Trichloraminopyridin, die Verbindungen $C_{10}HN_2Cl_{11}$ (S. 93), $C_{10}HON_2Cl_7$ (S. 94) und gechlorte Pyridine (S., D., *Soc.* **75**, 979). Bei der Einwirkung von N_2O_4 entsteht zuerst ein weisses, krystallinisches Additionsproduct; bei weiterer Einwirkung entsteht ein gelber, amorpher Körper $(C_5H_4O_2N_2)_x$ (?) vom Zersetzungspunkt 234° (Spencer, *P. Ch. S.* Nr. 263). Pyridin liefert beim 10-stdg. Erhitzen mit Aethylenjodid und Alkohol auf 310—320° 2- und 4-Aethylpyridin (S. 104—105) (A. Ladenburg, *B.* **32**, 42). Beim Erhitzen mit Benzylchlorid auf 250—270° entstehen unter anderen Producten 2- und 4-Benzylpyridin (Tschitschibabin, *Ж.* **33**, 249; *C.* **1901** II, 127). Verbindet sich mit Chlorameisensäureestern zu Additionsproducten von der Formel $[C_5H_5N(OR)].CO.[C_5H_5N(Cl)]$ (v. Heyden, A.-G., D.R.P. 116386; *C.* **1901** I, 287). Kann zur Acylirung von Phenolen und Alkoholen durch Säurechloride dienen, wobei intermediär die zersetzlichen Additionsproducte, z. B. $C_5H_5N(Cl).CO.C_6H_5$, auftreten (Einhorn, Holland, *A.* **301**, 95; vgl. Freundler, *C. r.* **136**, 1555). Beim Erhitzen mit molekularen Mengen 2,4-Dinitrochlorbenzol in Gegenwart eines alkalischen Körpers, wie Soda oder Pyridin selbst, entsteht ein Condensationsproduct (rothe, bronceglänzende Krystalle vom Schmelzp.: 172° bis 173°), das mit Schwefel und Schwefelnatrium einen braungelben Baumwollfarbstoff liefert (Kalle & Co., D.R.P. 118390; *C.* **1901** I, 603). Verhalten des Pyridins gegen Tannin: Oechsner de Coninck, *C. r.* **124**, 506, 562. Reaction zwischen Pyridin und Chloranil: Imbert, *Bl.* [3] **19**, 1008. Pyridin vermag das Wachsthum von Schimmelpilzen nicht zu unterhalten (Czapek, *B. Ph. P.* **2**, 566). Verwendung als Desinfections- und Conservirungs-Mittel: Berliner Holzcomptoir, D.R.P. 116358, 116359, 116360; *C.* **1901** I, 79.

Nachweis. Erwärmt man wässerige oder alkoholische Pyridinlösungen, deren Conc-tration stärker als 1/10 %, eine Minute mit einer alkoholischen Lösung von 2,4-Dinitrochl-benzol, kühlt dann ab und fügt Natronlauge hinzu, so entsteht eine rothviolette Farb (Vongerichten, B. 32, 2571).

S. 105, Z. 3 v. u. statt: „Henry, Privatmittheilung" lies: „Henry, B. 27 Ref. 579".

***Salze und additionelle Verbindungen des Pyridins** (S. 105—109). *(In Formeln ist für das Pyridinmolecül C_5H_5N zuweilen die Bezeichnung Py gebraucht.)*

A. ***Mit anorganischer Componente** (S. 105—107 und 107—109).

Verbindungen mit $SiFl_4$ s. *Hptw. Bd. IV, S. 109.* — $C_5H_5N + TiFl_4$. Kryst (Ruff, Ipsen, B. 36, [illegible]).

*„Chlorid" ($C_5H_5N.Cl_2$) (*S. 105, Z. 2 v. u.*) *ist zu streichen.* Vgl. Sell, Doo *Soc.* 73, 442. — $C_5H_5N.Br_2$. Rothe Nadeln. Schmelzp.: 56,5° (Trowbridge, Di C. 1897 II, 962). — $C_5H_5N.BrJ$. Goldgelbe Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). Sch punkt: 115—117° (Mouneyrat, C. r. 136, 1471). Liefert mit wässerigem Ammo einen schwarzen, explosiven Körper $C_5H_5N.JNH_2$. — $C_5H_5N.HCl + 2BaCl_2 +$ (Pincussohn, Z. a. Ch. 14, 3[illegible]). — $*(C_5H_5N.HCl)_2 + ZnCl_2$. Oktaëdrische Kryst (Tombeck, A. ch. [7] 21, 441). — $*2C_5H_5N + 3HgCl_2$. Weisse Prismen. Schm 1[illegible]—1[illegible]° (Reitzenstein, A. 326, 313). — $3C_5H_5N + TlCl_3$. Krystalle (aus Alko + Aether) (R. J. Meyer, Z. a. Ch. 24, 347; B. 35, 1319). Ziemlich löslich in Alkohol verdünnter Salzsäure. Wird von Wasser unter Abscheidung von Thalliumoxyd zer (Renz, B. 35, 1111). — $C_5H_5N.HCl + TlCl_3$ (R. J. M.). — $(C_5H_5N.HCl)_3 + 2Tl$ Krystalle (aus verdünnter Salzsäure). Schmelzp.: 130—131° (Renz, B. 35, 1112, 2

$(C_5H_5N.HCl)_3 + TlCl_3$ (R. J. M.). — $(C_5H_5N.HCl)_3.2LaCl_3 + 2C_2H_5.OH$ (R. J. Koss, B. 35, 2626). — $2C_5H_5N + SiCl_4$ s. *Hptw. Bd. IV, S. 109.* — $(C_5H_5N.HCl)_2$ $TiCl_4$ (Rosenheim, Schütte, Z. a. Ch. 26, 243). — $2C_5H_5N + ZrCl_4$ (Matthews, Am. 20, 834). — $C_5H_5N.HCl + CeCl_3 + 2C_2H_5.OH$ (R. J. M., Koss). — $(C_5H_5N.HCl)_2 + Ce$ (Koppel, Z. a. Ch. 18, 307). Gelbe Krystalle. — $(C_5H_5N.HCl)_3 + DiCl_3$ (R. J. M., K.). $(C_5H_5N.HCl)_3 + NdCl_3$ (R. J. M., K.). — $(C_5H_5N.HCl)_3 + PrCl_3 + xC_2H_5.OH$ (R. J. M., — $C_5H_5N + ThCl_4$ (Matthews). — $(C_5H_5N.HCl)_2 + ThCl_4$ (Rosenheim, Schilling, B. 979). — $C_5H_5N.3HCl + SnCl_2$ (Hayes, Am. Soc. 24, 361). — $2C_5H_5N + SnCl_4$ (We Z. a. Ch. 17, 103). — $3C_5H_5N + 4PbCl_2$ (Pincussohn, Z. a. Ch. 14, 384). — C_5H_5N $PbCl_2$ (Reitzenstein, Z. a. Ch. 18, 283). — $2C_5H_5N + PbCl_4$ (Matthews). — C_5H $HCl + 2PbCl_2 + 2H_2O$ (P.). — $*(C_5H_5N.HCl)_4 + 3PbCl_2$ (*S. 106*). *Konnte nicht halten werden* (P.). — $(C_5H_5N.HCl)_2 + TeCl_4$ (Lenher, Am. Soc. 22, 140). — C_5H $HCl + SbFl_3$. Nadeln. Schmelzp.: 176—177° (Redenz, Ar. 236, 267). — $(C_5H$ $HCl)_2 + 2SbFl_3$(?). Rhomboëder. Schmelzp.: 180° (R.). — $(C_5H_5N.HCl)_3 + 2S$ Nadeln (Rosenheim, Stellmann, B. 34, 3378). — $3C_5H_5N + 2BiCl_3$(?) (Vanino, Hau B. 34, 418; vgl. dazu Montemartini, G. 32 II, 180). — $(C_5H_5N.HCl)_3 + BiCl_3$ (V., B. 33, 2272). — $(C_5H_5N.HCl)_3 + 2BiCl_3$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Salzs Aus dieser Lösung scheidet sich das Salz $(C_5H_5N.HCl)_2 + BiCl_3$ krystallinisch (V., H., B. 34, 419). — **Trichlorotripyridinchrom** $3C_5H_5N + CrCl_3$. *B.* Du Erhitzen von violettem Chromichlorid mit Pyridin (Pfeiffer, Z. a. Ch. 24, 279). G Blättchen. Leicht löslich in Chloroform und Pyridin, schwer in Alkohol, löslich Methylalkohol, unlöslich in Aether. In heissem Wasser theilweise, in Säuren v löslich. Mit KCN entsteht eine Lösung von Chromicyankalium. Silbernitrat bildet Kochen AgCl. — **Pentachlorochromisaures Pyridinium** $(C_5H_5N.HCl)_2 + CrC$

$$3H_2O = \left[Cr\begin{matrix}Cl\\(ClHPy)_2\\(OH_2)_3\end{matrix}\right]Cl_2$$

(vgl. Pf., B. 34, 2568). *B.* Durch Behandeln von Trich tripyridinchrom (s. o.) mit conc. Salzsäure (Pf., Z. a. Ch. 24, 284). Nadeln, zerflies Unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol, löslich in Methylalkohol. Ag fällt zunächst nur 1/3 des Chlors (P., B. 34, 2562). — **Tetraquodipyridinchr chlorid** $[CrPy_2(OH_2)_4]Cl_3 + 2H_2O$. *B.* Dihydroxylodiaquodipyridinchromchlorid (wird mit conc. Salzsäure übergossen. Bräunlichrothe Blättchen (aus warmer Salzs (Pf., Z. a. Ch. 31, 418). Löslich in Wasser, absolutem $CH_3.OH$ und $C_2H_5.OH$ mit rother Farbe. — **Hydroxylotriaquodipyridinchromchlorid** $[CrPy_2(OH_2)_3(OH)$ entsteht aus dem Tetraquochlorid (s. o.) beim Liegen an der Luft oder neben Na Weisslich grauviolettes Pulver, das mit conc. Salzsäure wieder das normale Chl liefert (Pf., Z. a. Ch. 31, 428). — **Dihydroxylodiaquodipyridinchromchl** $[Cr(OH_2)_2Py_2(OH)_2]Cl$ (Pf., Z. a. Ch. 31, 416). *B.* a) Grünes Chromchloridhexahy wird in Pyridin gelöst und die Lösung mit dem dreifachen Volum Wasser setzt. b) Analog aus pentachlorochromisaurem Pyridinium (s. o.). c) 2 g Trichlor pyridinchrom (s. o.) werden mit 2,8 g 10%igem Aethylendiamin 10—15 Minuten auf

Wasserbade erwärmt. Weisslichgraue Blättchen, die sich schon bei 100° zersetzen. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — $(C_5H_5N.HCl)_2 + Cr_2O_5Cl_2$. *B.* Aus Pyridinchlorhydrat und Chromylchlorid in Eisessig (R. J. MEYER, BEST, *Z. a. Ch.* **22**, 192). Braunviolette Blättchen. — $C_5H_5N.HCrO_3Cl$. Gelbrothe Krystalle (R. J. M., B.). — $2C_5H_5N + MnCl_2$. Kaffeebraune Krystalle bezw. rosafarbenes Pulver (REITZENSTEIN, *Z. a. Ch.* **18**, 292). — $2C_5H_5N + MnCl_4$(?). Hellgrüne Krystalle (RE., *Z. a. Ch.* **18**, 290). — $C_5H_5N.HCl + MnCl_2$. Lachsfarbige Platten (PINCUSSOHN, *Z. a. Ch.* **14**, 385; HAYES, *Am. Soc.* 24, 362). — $(C_5H_5N.HCl)_2 + MnCl_2$. Schmelzp.: 170—175° (P.). — $(C_5H_5N.HCl)_2 + MnCl_4$. Schwarzgrüne Nadeln (R. J. MEYER, BEST, *Z. a. Ch.* **22**, 179). — $3C_5H_5N + FeCl_2 + 2H_2O$(?). Canariengelbe, krystallinische Masse (REITZENSTEIN, *Z. a. Ch.* **18**, 284; vgl. PINCUSSOHN, *Z. a. Ch.* **20**, 186). — $(C_5H_5N.HCl)_2 + 2FeCl_3 + 3H_2O$. Gelbbraune Nadeln (P., *Z. a. Ch.* **14**, 386). — $*2C_5H_5N + CoCl_2$. Schmelzp.: 192° (RE.). — $*4C_5H_5N + CoCl_2$. Schmelzp.: 192—195° (RE.). — $*C_5H_5N + CoCl_2$. Nimmt an feuchter Luft $4H_2O$ auf (RE., *Z. a. Ch.* **18**, 273). — $2C_5H_5N + HCl + CoCl_2$. Dunkelblaue Krystalle. Schmelzp.: 155° (RE.). — $(C_5H_5N.HCl)_2 + 2CoCl_2$ (RE.). — $*4C_5H_5N + NiCl_2$ (RE.). — $*C_5H_5N + NiCl_2$ (RE., *Z. a. Ch.* **18**, 264). Nimmt an feuchter Luft $5H_2O$ auf. — $*2C_5H_5N + NiCl_2$ (RE.). — $C_5H_5N.HCl + NiCl_2$. Fleischfarbene Nadeln (RE.). — $(C_5H_5N.HCl)_2 + NiCl_2$. Orangegelbe Krystalle (RE.). — Rhodium-Pyridin-Salze *s. Hptw. Bd. IV, S. 107—108.* — $2C_5H_5N + PdCl_2$ (ROSENHEIM, MAASS, *Z. a. Ch.* **18**, 334). — $2C_5H_5N + PdCl_4$. Tieforangerothe Prismen (RO., M.). — ANDERSON's *Verbindung $(C_5H_5N.HCl)_2.PtCl_4 + (C_5H_5N)_2PtCl_4$ (*S. 106, Z. 23 v. u.*) ist nach WERNER (*Z. a. Ch.* **15**, 130) als pentachloropyridinplatinsaures Pyridin $\left[Pt{Cl_5 \atop C_5H_5N}\right]H.C_5H_5N$ aufzufassen; sie giebt — in alkoholischer Lösung mit Alkalien behandelt bei Gegenwart von Methyljodid (zur Bindung des Pyridins) — die Alkalisalze der Pentachloropyridinplatinsäure $\left[Pt{Cl_5 \atop C_5H_5N}\right]K$, $\left[Pt{Cl_5 \atop C_5H_5N}\right]Rb$, $\left[Pt{Cl_5 \atop C_5H_5N}\right]Cs$: aus diesen Salzen entsteht durch Einwirkung von Pyridin Tetrachlordipyridinplatin $PtCl_4(C_5H_5N)_2$, durch Einwirkung von Piperidin (S. 3) die Verbindung $PtCl_4(C_5H_5N)(C_5H_{11}N)$. — $4C_5H_5N + PtCl_2 + CoCl_2$ (KURNAKOW, *Z. a. Ch.* **17**, 214). — Platin-Pyridin-Verbindungen *s. ferner Hptw. Bd. IV, S. 108 bis 109 und Spl. Bd. IV, S. 86.* — $(C_5H_5N.HCl)_2 + AgCl$ (RENZ, *B.* **35**, 1954). — $C_5H_5N + AuCl_3$. Blassgelbe, mikroskopische Tafeln (FRANÇOIS, *C. r.* **136**, 1557). — $2C_5H_5N + AuCl_3$. Orangerothe Krystalle (FR.; WERNER, *Z. a. Ch.* **15**, 141 Anm.). — $2C_5H_5N + AuCl_3 + H_2O$. Blassgelbe Krystalle (FR.). — $*C_5H_5N.HCl + AuCl_3$ (*S. 106*). Schmelzpunkt: 304° (FR.). Löslich in 60 Thln. siedendem Alkohol (FENNER, TAFEL, *B.* **32**, 3227), ist nur in Gegenwart von HCl und $AuCl_3$ beständig; geht beim Erhitzen der wässerigen Lösung oder bei längerer Einwirkung von kaltem Wasser in die Verbindung $C_5H_5N + AuCl_3$ (s. o.) über. Liefert beim Auflösen in wässeriger Pyridinlösung die Verbindung $2C_5H_5N + AuCl_3 + H_2O$ (s. o.).

$C_5H_5N.HBr$. Farblose Schuppen. Schmelzp.: 200° (unter Zersetzung). Zerfliesslich (TROWBRIDGE, DIEHL, *C.* **1897** II, 592). — $C_5H_5N.HCl.BrCl$(?). Schmelzp.: 51° (T., D.). — $C_5H_5N.HBr.Br$. Schmelzp.: 88° bezw. 93° (T., D.). — $(C_5H_5N.HBr)_2.Br_2$. Schmelzpunkt: 125° (T., D.). — $C_5H_5N.HBr.Br_2 + 2H_2O$. Schmelzp.: 118—120° (T., D.). — $C_5H_5N.HBr.BrJ$ (MOUNEYRAT, *C. r.* **136**, 1471). — $C_5H_5N.HBr)_3 + 2TlBr_3$. Schmelzp.: 174° (RENZ, *B.* **35**, 2770). — $(C_5H_5N.HBr)_2 + TiBr_4$. Schwarzrothe Krystalle (ROSENHEIM, SCHÜTTE, *Z. a. Ch.* **26**, 248). — $(C_5H_5N.HBr)_2 + TiOBr_2$. Gelbe Nadeln (RO., SCH.). — $(C_5H_5N)_2.ZrBr_4$ (MATTHEWS, *Am. Soc.* **20**, 834). — $(C_5H_5N)_2.ThBr_4$ (M.). — $(C_5H_5N.HBr)_2.ThBr_4$ (RO., SCHILLING, *B.* **33**, 980). — $(C_5H_5N)_2.SnBr_4$(?) (WERNER, *Z. a. Ch.* **17**, 104). — $(C_5H_5N.HBr)_2 + SeBr_4$. Tiefrothe Krystalle (LENHER, *Am. Soc.* **20**, 575). — $(C_5H_5N.HBr)_2.TeBr_4$ (L., *Am. Soc.* **22**, 140). — $C_5H_5N.3HBr + SbBr_3$. Gelbe Krystalle (HAYES, *Am. Soc.* **24**, 361). — $(C_5H_5N.HBr)_3 + SbBr_3$. Gelbe Krystalle (RO., STELLMANN, *B.* **34**, 3378). — $(C_5H_5N.HBr)_3 + SbBr_5$. Schwarze Blättchen (RO., ST.). — $(C_5H_5N.HBr)_2 + CrBr_3 + 3H_2O = [CrBr_2(Py)_2(OH_2)_2]Br_2$. Prismen (PFEIFFER, *Z. a. Ch.* **24**, 286). — $[CrPy_2(OH_2)_4]Br_3 + 2H_2O$. Glänzende rothe Krystalle (PF., *Z. a. Ch.* **31**, 426). — $[CrPy_2(OH_2)_2(OH)_2]Br$ (PF., *Z. a. Ch.* **31**, 429). — $2C_5H_5N + MnBr_2$ (R. J. MEYER, BEST, *Z. a. Ch.* **22**, 182). — $(C_5H_5N.HBr)_2 + MnBr_2$ (R. J. M., B.). — $2C_5H_5N + NiBr_2$. Grüne Krystalle (VARET, *C. r.* **124**, 1156). — $Pd(C_5H_5NBr_2)_2Br_2Cl_2$. Orangerothes Pulver (RO., MAASS, *Z. a. Ch.* **18**, 336). — Verbindungen aus Pyridin, CO und Platinbromür *s. Hptw. Bd. IV, S. 106, Z. 14—9 v. u.* — $4C_5H_5N + Cu_2Br_2$ (V.). — $(C_5H_5N.HBr)_2 + AgBr$ (WUTH, *B.* **35**, 2419).

$C_5H_5N.HJCl_2$ oder $C_5H_5N.HJCl_2 + C_5H_5N.HJCl_4$ oder $C_5H_5N.HCl.JCl + C_5H_5N.HCl.JCl_3$. Krystalle. Schmelzp.: 176° (T., D., *C.* **1897** II, 592). — $C_5H_5N.HJ.Br_2$ oder $C_5H_5N.HBr.JBr$. Röthlichbraune Blättchen oder grosse prismatische Tafeln. Schmelzp.: 172—175° (T., D.). — $*C_5H_5N.HJ.J_4$. Dunkeler krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 71° (T., D.).

Nachweis. Erwärmt
ation stärker als $^1/_{10}$ ° ...
nzol, kühlt dann ab ...
Losnerichten, *B.* **32**, 2...
S. 105, Z. 3 v. u. stat

***Salze und additi...**
Formeln ist für das Py
A. *Mit anorgani...
Verbindungen ...
(Ruff, Ipsen, *B.* **36**, 1...
***„Chlorid"** (C_5H...
Soc. **73**, 442. — C_5H...
C. **1897** II, 592). — C_5...
punkt: 115—117° (Mo...
einen schwarzen, explo...
(Pincussohn, *Z. a. Ch.* 1...
(Tombeck, *A. ch.* [7] **2**...
194—196° (Reitzenstein...
+ Aether) (R. J. Meyer...
verdünnter Salzsäure. ...
(Renz, *B.* **35**, 1111).
Krystalle (aus verdünn...
... ($C_5H_5N.HCl)_3$ + T...
Koss, *B.* **35**, 2626). —
$TiCl_4$ (Rosenheim, Sch...
20, 831). — $C_5H_5N.HC$...
(Koppel, *Z. a. Ch.* **18**, ...
($C_5H_5N.HCl)_3$ + $NdCl_3$
— C_5H_5N + $ThCl_4$ (M...
979). — $C_5H_5N.3HCl$...
Z. a. Ch. **17**, 103). —
$PbCl_2$ (Reitzenstein, *Z*...
HCl + $2PbCl_2$ + 2H...
halten werden (P.).
HCl + $SbFl_5$. Nade...
$HCl)_3$ + $2SbFl_5$(?). ...
Nadeln (Rosenheim, St...
B. **34**, 418; vgl. dazu
B. **33**, 2272). — (C_5...
Aus dieser Lösung ...
(V., H., *B.* **34**, 419).
Erhitzen von violetten
Blättchen. Leicht lö...
Methylalkohol, unlösl...
löslich. Mit KCN en...
Kochen AgCl. — Per...

$3H_2O$ — [Cr<Cl, (OH)..., (OH_2)...

tripyridinchrom (s. o.) ...
Unlöslich in Aether. ...
fällt zunächst nur ...
chlorid [$CrPy_3(OH_2)$...
wird mit conc. Salzsä...
(Pf., *Z. a. Ch.* **31**, 418)
rother Farbe. — Hy...
entsteht aus dem Tet...
Weisslich-grauviolette ...
liefert (Pf., *Z. a. Ch.* ...
[$Cr(OH)_2$]$_2Py_2(OH)_2$Cl
wird in Pyridin gel...
setzt. b) Analog aus...
pyridinchrom (s. o.) we...

Z. a. Ch. 32, 312). — $2C_5H_5N + Co(C_2H_3O_2)_2$. Schmelzp.: 112—114° (R., *Z. a. Ch.* **32**, 299). — $2C_5H_5N + Ni(C_2H_3O_2)_2$. Schmelzp.: 145—147° (R., *Z. a. Ch.* **32**, 305). — $4C_5H_5N + Cu(C_2H_3O_2)_2$ (T.). — $(C_5H_5N.C_2H_4O_2)_2 + Cu(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$. Dunkelgrüne, hexagonale Tafeln (T.). — Verbindung mit chloressigsaurem Cadmium $3C_5H_5N + Cd(C_2H_2O_2Cl)_2$ (R., *Z. a. Ch.* **32**, 313). — $4C_5H_5N + Co(C_2H_2O_2Cl)_2$. Rothe Krystalle (R., *Z. a. Ch.* **32**, 300). — $6C_5H_5N + Ni(C_2H_2O_2Cl)_2$ (?). Blaugrün. Geht beim Kochen mit Pyridin in die blaugrüne Verbindung $4C_5H_5N + Ni(C_2H_2O_2Cl)_2$ über (R., *Z. a. Ch.* **32**, 306). — Dichloracetat $C_5H_5N.C_2H_2O_2Cl_2$. Weisse, zerfliessliche Krystalle. Schmelzpunkt 55° (R., *A.* **326**, 319). — Verbindung mit dichloressigsaurem Kobalt $C_5H_5N + Co(C_2HO_2Cl_2)_2$ (?). Hellrothe Krystalle. Schmelzp.: 151° (R., *Z. a. Ch.* **32**, 302). — Trichloracetat $C_5H_5N.C_2HO_2Cl_3$. Weisse Krystalle. Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Wasser (R., *A.* **326**, 312). — Verbindung mit trichloressigsaurem Kobalt $C_5H_5N + Co(C_2O_2Cl_3)_2$. Carmoisinrothes Krystallpulver. Verliert bei 100° 1 Mol. Pyridin, nimmt in einer Pyridinatmosphäre noch 2 Mol. Pyridin auf (R., *Z. a. Ch.* **32**, 303). — $4C_5H_5N + Ni(C_2O_2Cl_3)_2$. Himmelblauer Niederschlag. Nimmt über Pyridin noch 2 Mol. Pyridin auf, giebt bei 100° 3 Mol. Pyridin ab (R., *Z. a. Ch.* **32**, 307). — Verbindung mit Zinklactat $2C_5H_5N + Zn(C_3H_5O_3)_2$ (R., *Z. a. Ch.* **32**, 311). — Verbindung mit Ferrolactat $2C_5H_5N + Fe(C_3H_5O_3)_2$. Gelbes Pulver (R., *Z. a. Ch.* **32**, 308). — Verbindung mit Thalliooxalat $C_5H_5N + Tl(CO_2)_4H$ (RABE, STEINMETZ, *B.* **35**, 4451). — $3C_5H_5N + Tl(CO_2)_6H_3$ (R., St.). — Verbindung mit Kupferoxalat $4C_5H_5N + CuC_2O_4 + 2H_2O$. Blaue Prismen (T.). — Pyridin-Chrommalonat $C_5H_5N.Cr(C_3H_2O_4)(C_3HO_4) + 2H_2O$. Monokline, trichroïtische Krystalle (HOWE, *Am. Soc.* **25**, 446). — Verbindung mit Oxymaleïnsäureanhydrid $C_4H_2O_4.C_5H_5N$. *B.* Durch gelindes Erwärmen von 20 g Diacetylweinsäureanhydrid mit 40 ccm wasserfreiem Pyridin und 12 ccm Eisessig (W., OE., *B.* **34**, 1144). Aus Acetoxymaleïnsäureanhydrid und Pyridin in Eisessig (W., OE.). Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 108—110°. Zerfliesst an der Luft. Wird von verdünnter Schwefelsäure in Oxalessigsäure übergeführt. Reagirt mit Anilin unter Entwickelung von CO_2 und Bildung von Brenztraubensäureanilid. — Saures diacetylweinsaures Pyridin $(CH_3.CO_2)_2C_2H_2(CO_2H)_2.C_5H_5N$. *B.* Durch Eintragen von Diacetylweinsäureanhydrid in wasserhaltiges Pyridin (WOHL, OESTERLIN, *B.* **34**, 1144). Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 121°. — Tetraquodipyridinchromchromicyanid $[CrPy_2(H_2O)_4]Cr(CN)_6] + 2H_2O$. Rothe Blättchen. Unlöslich in Wasser (PFEIFFER, *Z. a. Ch.* **31**, 4[illegible]). — Pyridinzinkrhodanid. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 195° (EDINGER, [illegible] 6148; *Frdl.* **IV**, 1189). — $(C_5H_5N)_2H_2TiO(SCN)_4$. Krystalle von blauschwarzer [illegible]farbe (ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* **28**, 169). — Kobaltodipyridinrhodanid. Durch Erhitzen von α- und β-Kobaltotetrapyridinrhodanid (s. u.) in Alkohol (SAND, *B.* **36**, 1446). Dunkelviolettbraune Krystalle. Schmelzp.: 220°. — α-Kobaltotetrapyridinrhodanid $4C_5H_5N + Co(SCN)_2$. Aus Kobaltoammoniumrhodanid und Pyridin (S., *B.* **36**, 1443). Granatrothe Krystalle (REITZENSTEIN, *Z. a. Ch.* **32**, 304). Wird durch Jod in Alkohol zum isomeren, gelbbraunen β-Kobaltotetrapyridinrhodanid umgelagert (S.). — $2C_5H_5N + Cu_2(SCN)_2$. *B.* Durch Uebergiessen von frisch bereitetem Kupferrhodanür mit Pyridin (LITTERSCHEID, *Ar.* **240**, 76). Hellgrünes Pulver. — $3C_5H_5N + Cu_2(SCN)_2$. *B.* Scheidet sich beim Stehen einer mit SO_2 behandelten Lösung von Kupferrhodanid in 10 Thln. Pyridin in farblosen Tafeln ab (L.). — $4C_5H_5N + Cu(SCN)_2$. *B.* Scheidet sich beim Erkalten einer Auflösung von frisch gefälltem Kupferrhodanid in siedendem Pyridin aus (L.). Grüne Nadeln. — $2C_5H_5N + Cu(SCN)_2$. *B.* Durch Erwärmen von $4C_5H_5N + Cu(SCN)_2$ (s. o.) mit Wasser (L.). Hellgrünes Pulver. — Verbindungen des Pyridins mit Zinndiäthylhalogeniden *s. Spl. Bd. I, S. 856.* — Pyridinsalz des 2,4-Dinitrophenols $C_5H_5N.C_6H_3(NO_2)_2.OH$. *B.* Aus Pyridin-2,4-Dinitrophenylchlorid (S. 89) und Soda oder Silberoxyd (VONGERICHTEN, *B.* **32**, 2572; SPIEGEL, *B.* **34**, 1021). **Rother, krystallinischer Niederschlag. Liefert beim Kochen mit Alkohol 2,4-Dinitrophenyläthyläther.** — Verbindung von Pyridin mit Hydrochinon $C_6H_6O_2.C_5H_5N$. *B.* Beim Lösen von Hydrochinon in heissem Pyridin (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 1208). Blätter aus Pyridin. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 81—83°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser. Wird von Chloroform und Benzol zerlegt. — β-Jodzimmtsäuresalz des Pyridins $C_5H_5N.C_9H_7O_2J$. Schwach gelbliches Pulver. Schmelzpunkt 165—166° unter Zersetzung. Unlöslich (ORTOLEVA, *G.* **29** I, 504). — Cetrarsaures Pyridin (vgl. Spl. Bd. II, S. 1219) $C_5H_5N.C_{20}H_{18}O_9$. Weisse Prismen. Sintert bei 132°, schmilzt bei 140° (SIMON, *Ar.* **240**, 532). — Pyridinverbindung mit Chrysatropasäure (vgl. Spl. Bd. III, S. 429) $C_{10}H_8O_4.C_5H_5N$. Krystalle (KUNZ-KRAUSE, *B.* **31**, 1192; *Ar.* **236**, 565). — Pyridinverbindung des Pseudonitroanthragallols (vgl. Spl. Bd. III, S. 311) $C_{14}H_8O_5.HNO_3.C_5H_5N$. *B.* Durch Einwirkung eines Gemisches von Pyridin und Aceton auf die Lösung von Pseudonitroanthragallol in wasser- und alkoholfreiem Aceton (M. BAMBERGER, BÖCK, *M.* **22**, 724). Indigblaue Krystalldrusen. Löslich in

— $2C_5H_5N + ZnJ_2$. Prismatische Nadeln (V., *C. r.* **124**, 1156). — $*2C_5H_5N$ … Prismatische Nadeln (V.). Dissociation: TOMBECK, *A. ch.* [7] **21**, 467. — C_5H_5N … Dunkelorangerothes Krystallpulver (RENZ, *B.* **35**, 1112). — $(C_5H_5N.HJ)_3$ + … Zinnoberrothes Krystallpulver (RE.). — $C_5H_5N + BiJ_3$. Tiefrothes Krystallpul… HAUSER, *B.* **34**, 419). — $C_5H_5N.HCl + BiJ_3$. Rubinrothe Prismen (VAN., H. … — $(C_5H_5N.HJ)_2 + 2BiJ_3$ Hexagonale rothe Krystalle aus Alkohol (PRE… **20**, 97; VAN., H., *B.* **35**, 664) — $2C_5H_5N + PdCl_2J_2$. Braune Nadeln (R… **18**, 386). — $(C_5H_5N.HJ)_2 + AgJ$. Gelbliche Nadeln (WU., *B.* **35**, 2419)

$C_5H_5N.HNO_3 + Sr(NO_3)_2$. Weisse Krystalle (PINCUSSOHN, *Z. a.* … $2C_5H_5N + Pb(NO_3)_2$ (P., *Z. a. Ch.* **14**, 379). — $3C_5H_5N + Pb(NO_3)_2$ … **15**, 13) — $C_5H_5N.HNO_3 + Pb(NO_3)_2$. Gelbe Krystalle (P., *Z. a. Ch.* 1… $HNO_3)_2 + UO_2(NO_3)_2 + 2H_2O$. Gelbe Krystalle (P., *Z. a. Ch.* **14**, … $Co(NO_3)_2$ (?). Pfirsichblüthrothe Krystalle (REITZENSTEIN, *Z. a. Ch.* … $HNO_3)_2 + Co(NO_3)_2$. Rothe Krystalle (P., *Z. a. Ch.* **14**, 390). — … $6H_2O$. Indigoblaue Prismen. Verliert bei gewöhnlicher Temperatur … von violetten Krystallen der Formel $2C_5H_5N + Cu(NO_3)_2$ + … **22**, 120). — Zum Verhalten von Pyridin gegen Silbernitrat … vgl. HANTZSCH, *Z. a. Ch.* **25**, 336. — $(C_5H_5N.HNO_3)_2 + 5A$…

Pyridinschwefelsäure s. *Hptw. Bd. IV*, *S. 114.* — … $+ 2H_2O$ (PINCUSSOHN, *Z. a. Ch.* **14**, 392). — $3C_5H_5N$ + … *Z. a. Ch.* **18**, 285). — $(C_5H_5N.H_2SO_4)_2 + Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$ … dipyridinchromsulfat $[CrPy_2(OH_2)_4]SO_4.SO_4H + 2H$… (PFEIFFER, *Z. a. Ch.* **31**, 430). — Tetraquodipyridinch… $+ 3H_2O$. Compacte, violette Krystalle. An der Luft … **31**, 433). — $3C_5H_5N + FeSO_4 + 2H_2O$. Gelbbra… — $C_5H_5N.H_2SO_4 + 8FeSO_4 + 3H_2O$. Weisse, verw… $CoSO_4 + 2H_2O$. Pfirsichblüthrothe Krystalle (R.). … (P.). $8C_5H_5N + NiSO_4 + 2H_2O$. Blaugrün… $9NiSO_4 + 10H_2O$. Grüne Krystalle (P.). — *4… *A. ch.* [7] **21**, 468. — $4C_5H_5N + CuSO_4$ + … $+ 2CuSO_4$. Hellblaues Pulver. Geht beim … über (R.). — $(C_5H_5N.H_2SO_4)_2 + CuSO_4 + 6H$… $+ 8CuSO_4 + 18H_2O$ (P.). — Trisulf… Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. Z… in die Componenten (HANTZSCH, HOLL, *B.* **3**…

S. 107, *Z. 26 v. o.* …

Pyridintrithionat (C_5H_5N)… gleichen Theilen Pyridin und Wasser … ausgeschiedenen Schwefels und Kryst… Durchsichtige, zerfliessliche Krystalle … Entwickelung. Löslich in Wasser … $S_4O_6H_2$. *B.* Durch Sättigen von … holischen Lösung desselben nachei… sehr zerfliessliche Blättchen … SO_2-Entwickelung. Löslich in W… schwefliger Säure $C_5H_5N.SO_2$ … Pyridin (A., *C. r.* **130**, 1714). …

Ueberchromsaures Pyri… lösung und Pyridin. Blaue Kryst… ständig, beim Erwärmen — … löslich in organischen Solventien, … $+ 3H_2MoO_4$ (PINCUSSOHN, *Z. a.* … silicowolframat $12WoO_3$… $120°$ wasserfrei. Sehr leicht … *Bl.* [3] **21**, 435).

$C_5H_5N.2H_3PO_4 + H_2O$. …

B. *Salzartige Verbindu… (*S. 107*). — Pyridincalcium… in Wasser und Alkohol (ANDRÉ, … (CH_2O_2). *B.* Durch Kochen von … wärme: + 15,8 Cal. (ANDRÉ, … $+ 4H_2O$. Indigoblaue Krystalle … $+ 8H_2C_2O_2$. Bildungswärme: + …

in alkoholischer Kalilauge mit violetter und in wässerigen Alkalien mit rother Färbung; wird aus diesen Lösungen durch HCl wieder unverändert ausgefällt, erst bei längerem Erhitzen wird Pyridin abgespalten. Löslich auch in siedender, conc. Salzsäure, aus der es beim Abkühlen unverändert auskrystallisirt (Unterschied von dem entsprechenden para-Product, s. u.). In verdünnter wässeriger Lösung giebt es mit $FeCl_3$ Grünfärbung (Brenzcatechin). $AgNO_3$ fällt quantitativ Jodsilber. Krystallisirt aus Wasser unter geringer Zersetzung in Form eines Hydrats $C_{11}H_{10}O_2NJ + H_2O$ [weisse Nadeln, die bei [illegible] ihr Wasser verlieren und leicht, auch beim Umkrystallisiren aus Alkohol, in die gelbe Form übergehen]; daneben entsteht eine gelbe, krystallinische, über 263° schmelzende Substanz. — Acetylproduct $C_{13}H_{12}O_3NJ = C_{11}H_9(CO.CH_3)O_2NJ$. *B.* Aus dem Additionsproduct (5 g) beim Kochen mit 20 g Acetanhydrid bis zur völligen Lösung (O., G. 32 I, 451). Blassgelbe Schüppchen (aus Wasser oder 96%igem Alkohol). Schmelzp.: [illegible]. Unlöslich in Aether, löslich in Alkalien unter bluthrother Färbung. $AgNO_3$ fällt quantitativ AgJ. Reagirt nicht mit $FeCl_3$.

Additionsproducte des p-Benzochinons mit Pyridinsalzen a) mit Pyridinfluorhydrat $C_6H_4O_2.C_5H_5N.3HF$. *B.* Man fügt tropfenweise einen kleinen Ueberschuss von conc. HF-Lösung zu einer Mischung von 4 g Chinon mit 1 g Pyridin (O., G. 33 I, 165). — Gelbe Schuppen (aus Wasser). Schmelzp.: 240—242° (unter Zersetzung). Löslich in siedendem Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Reagirt in wässeriger Lösung stark sauer.

b) mit Pyridinchlorhydrat $C_6H_4O_2.C_5H_5N.HCl$. *B.* Auf Zusatz von conc. Salzsäure zur Pyridinlösung des Chinons (O., STEFANO, *G.* 31 II, 264). Aus dem entsprechenden Jodhydrat (s. u.) durch Kochen mit conc. Salzsäure bezw. auf Zusatz von HCl zu seiner alkalischen Lösung (O., ST.). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 223—225°. Löslich in Wasser und warmem Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform. Löslich in Alkalien mit intensiver Rothfärbung.

c) mit Pyridinbromhydrat $C_6H_4O_2.C_5H_5N.HBr$. Gelbbraune Nadeln. Schmelzpunkt: 230° (O., ST., *G.* 31 II, 264).

d) mit Pyridinjodhydrat $C_6H_4O_2.C_5H_5N.HJ$. *B.* Auf Zusatz von 4 g gepulvertem Jod zu einer (zweckmässig erwärmten) Lösung von 4 g Hydrochinon in 4 g mit 10 ccm Alkohol verdünntem Pyridin (Ausbeute: 4 g) (O., ST., *G.* 31 II, 261). Beim Eindampfen einer wässerigen Chinonlösung mit überschüssigem Pyridinjodhydrat bezw. auf Zusatz von conc. Jodwasserstoffsäure zur Pyridinlösung des Chinons (O., ST.). — Nadeln (aus Wasser) mit Krystallwasser, das sie bei 100° bezw. beim Stehen im Vacuum über H_2SO_4 verlieren. Schwärzt sich bei 240°, schmilzt bei 254°. Unlöslich in Aether, Essigäther und Chloroform, löslich in Alkohol und warmem Wasser. Löslich in alkoholischer Kalilauge mit violetter, in wässerigen Alkalien und Alkalicarbonaten mit rother Färbung. Wässerige Säure fällt aus den wässerig-alkalischen Lösungen die Verbindung unverändert wieder aus, die erst beim Kochen der alkalischen Lösung allmählich zersetzt wird. Ag_2O wirkt verharzend. — Acetylderivat $C_{13}H_{12}O_3NJ + H_2O$. *B.* Beim Kochen des Pyridinjodhydrat-Additionsproducts (2 g) mit 10 g Acetanhydrid bis zur vollständigen Lösung (O., ST., *G.* 31 II, 263). Gelbliche, tafelförmige Krystalle (aus Wasser), die ihr Krystallwasser bei 100° verlieren. Schmelzp.: 165—168°. In Alkalien mit Rothfärbung löslich. Die Lösungen in Alkalicarbonaten sind zunächst kurze Zeit farblos, färben sich aber alsbald roth.

e) mit Pyridinnitrat $C_6H_4O_2.C_5H_5N.HNO_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 212—214° (O., *G.* 33 I, 166).

Verbindung $C_{11}H_5O_3NCl_2$ aus Pyridin und Chloranil $NC_5H_4.C_6Cl_2O_2.OH$ (Pyridylmonooxydichlorchinon; vgl. IMBERT, *C. r.* 133, 939). *B.* Man trägt in 350 ccm siedenden Essigäther 12,3 g Chloranil und 18 g Pyridin und, sobald die Flüssigkeit sich roth zu färben und zu trüben beginnt, 4 ccm verdünnte Essigsäure (D: 1,050) ein (I., *C. r.* 133, 162). — Rothe, mikroskopische Krystalle. Schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, löslich in conc. Säuren und kalter wässeriger und alkoholischer Alkalilauge ohne Zersetzung. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung nicht. Wird durch Reductionsmittel entfärbt. Giebt beim Erhitzen mit SO_2-Lösung die entsprechende Hydrochinonverbindung (s. u.) und Pyridylmonochloroxyhydrochinonsulfonsäure (S. 88) (I., *C. r.* 133, 633). Giebt bei der Oxydation mit Salzsäure und $KClO_3$ Pyridyltrichlortriketopentamethylenchlorhydrat (S. 88) (I., *C. r.* 133, 937). Liefert bei der Einwirkung von siedender wässeriger oder alkoholischer Kalilauge das Kaliumsalz des Pyridyldioxychlorchinons(?) (S. 88) (I., *C. r.* 133, 233).

Eine analoge Verbindung entsteht aus Pyridin und Bromanil (I., *C. r.* 133, 164).

Pyridylmonooxydichlorhydrochinon $C_{11}H_7O_3NCl_2 = NC_5H_4.C_6Cl_2(OH)_2(OH)$. *B.* Bei der Reduction des entsprechenden Chinons (s. o.) mit SO_2 (I., *C. r.* 133, 634). — Sulfat

$C_{11}H_7O_2NCl_2.H_2SO_4$. Farblose, an der Luft leicht roth werdende Krystalle. Leic lich in siedendem Wasser.

Pyridylmonochloroxyhydrochinonsulfonsäure $C_{11}H_8O_6NClS = C_5H_4N.C_6Cl(OH)_2.OH$. *B.* Bei der Reduction von Pyridylmonooxydichlorchinon (S. 87) m (I., *C. r.* **133**, 633). — Grauweisse Krystalle. Löslich in kaltem Alkohol, fast un in Aether, leicht löslich in siedendem Wasser.

Pyridyltrichlortriketopentamethylen-Chlorhydrat $C_{10}H_4O_3NCl_3.HCl$ = $NC_5H_4.CCl<\begin{matrix}CO.CCl_2\\ \vdots \\ CO.CO\end{matrix}$. *B.* Bei der Oxydation von Pyridylmonooxydichlorchinon mit Salzsäure und $KClO_3$ (I., *C. r.* **133**, 938). — Weisse Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol.

Azin $C_{24}H_{19}N_5Cl_2$ = $NC_5H_4.C<\begin{matrix}CO.CCl_2\\ C—C\end{matrix}$, NH, N N, C_6H_3, $NH_2.C_6H_3.CH_3$. *B.* Bei Einwirkung von o-Toluylendiamin auf Pyridyltrichlortriketopentamethylen-Chlorhydrat (s. o.) (I., *C. r.* **133**, 939). — Braune Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, Essigäther und conc. Salzsäure, sehr wenig in Aether.

Pyridylphenylhydrazinodichlortriketopentamethylentriphenylhydrazon? $C_{34}H_{29}N_9Cl_2$ = $C_6H_5.NH.N:C—CCl_2$; $NC_5H_4.C$ $C:N.NH.C_6H_5$?; $C_6H_5.NH.NH$ $C:N.NH.C_6H_5$. *B.* Einwirkung von Phenylhydrazin auf Pyridyltrichlortriketopentamethylen-Chlorhydra (I., *C. r.* **133**, 938). — Braune Krystalle. Löslich in Alkohol mit rother Färbung.

Pyridyldioxychlorchinon $C_{11}H_6O_4NCl = NC_5H_4.C_6Cl(OH)O_2.OH$. *B.* Dur hitzen von „Pyridylmonooxydichlorchinon" (S. 87) mit wässeriger oder alkoholische lauge und Zersetzen des gebildeten Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure (I 133, 234). — Orangerothe, mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in kaltem W und Alkohol, leichter in siedendem Wasser. Leicht löslich in conc. Salzsäur Schwefelsäure mit gelber Farbe, die auf Wasserzusatz in Roth umschlägt. Wird SO_2 sehr schwer, durch Zink und H_2SO_4 sehr leicht reducirt. — Na.Ā. Sehr leic lich in Wasser. — K.Ā. Orangegelbe, mikroskopische Krystalle. Sehr leicht lös Wasser mit weinrother Farbe, unlöslich in Alkohol. — Ag.Ā. Dunkelbrauner N schlag.

Aethyläther $C_{13}H_{10}O_4NCl = NC_5H_4.C_6Cl(O.C_2H_5)O_2.OH$. *B.* Aus dem Silb des Pyridyldioxychlorchinons (s. o.) und C_2H_5J in Gegenwart von Alkohol (I., *C. r.* 235). — Rothe Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol, un in Wasser, löslich in conc. Salzsäure.

Methylpyridiniumhydroxyd $C_6H_9ON = C_5H_5N(CH_3).OH$. *B.* Aus Pyrid methylat (s. u.) und Silberoxyd entsteht eine klare, selbst beim Kochen nicht ver liche, stark alkalische Lösung, welche sich beim Eindampfen im Exsiccator unter B rother Schmieren zersetzt (HANTZSCH, KALB, *B.* **32**, 3116).

Pyridinbrommethylat $C_5H_5N.CH_3Br + {}^1/_2H_2O$. *B.* Durch Einleiten von CH C_5H_5N unter Kühlung mit Eis und Salz (TROWBRIDGE, DIEHL, *C.* **1897** II, 592). — stalle aus Alkohol. Schmelzp.: 185° (unter geringer Zersetzung). Löslich in Wasser, hol und Chloroform, unlöslich in Aether. — $C_5H_5N.CH_3Br.Cl_2$. *B.* Durch Einleit Chlor in die wässerige Lösung von $C_5H_5N.CH_3Br$. Hellgelber Niederschlag (T., D $C_5H_5N.CH_3Br.Br$. Schmelzp.: 82—83° (T., D.). — **Dibromid** (vgl. auch Hptw. B S. 109, Z. 7—4 v. u.) **vom Schmelzp.: 66°** $C_5H_5N.CH_3Br.Br_2$. *B.* Durch Einleit Bromdampf in die wässerige Lösung von $C_5H_5N.CH_3Br$ (T., D.). Dunkelorangef krystallinische Masse. Schmelzp.: 66°. Löslich in Alkohol und Essigäther, unlös CS_2, Chloroform, Wasser und Aether. — **Dibromid vom Schmelzp.: 55°** $C_5H_5N.C$ Br_2. *B.* Durch Bromiren von $C_5H_5N.CH_3Cl$ (T., D.). Orangefarbene Nadeln aus Al Schmelzp.: 55°.

***Pyridinjodmethylat** $C_5H_5N.CH_3J$ (*S. 109*). — $C_5H_5N.CH_3J.Cl_4$ oder $C_5H_5N.C$ JCl_4 (vgl. auch Hptw. Bd. IV, S. 109, Z. 12—9 v. u.). *B.* Durch Einleiten von Chlor wässerige Lösung von $C_5H_5N.CH_3J$ (T., D., *C.* **1897** II, 592). Kanariengelbes P Schmelzp.: 185°. — $C_5H_5N.CH_3J.Br_2$ oder $C_5H_5N.CH_3Br.JBr$. *B.* Durch Einleit Bromdampf in die wässerige Lösung von Pyridinjodmethylat (T., D.). Nadeln. Sc punkt: 61—62°. Löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser und Aether.

Pyridin-Methoxymethylchlorid $C_7H_{10}ONCl = C_5H_5N.Cl.CH_2.O.CH_3$. *B.* Einwirkung von Monochlormethyläther auf eine gut gekühlte, absolut alkoholische L von Pyridin (LITTERSCHEID, *A.* **316**, 168). — $C_7H_{10}ONCl.AuCl_3$. Blättchen. Wi

[illegible] Krystallchen. Schmelzp.: [illegible]. — Pikrat $C_{24}H_{19}N.O.C_6H_2$[illegible] [illegible] Schmelzp.: [illegible]

Brom-p-oxypseudocumylpyridiniumbromid [illegible] = [illegible]. *B.* Aus [illegible]-p-oxypseudocumylbromid und Pyridin in [illegible] Lösung unter Kühlung (A., *B.* **36**, [illegible]). — Nadeln (aus [illegible] Eisessig). Schmelzp.: [illegible]. Liefert bei der Behandlung mit [illegible] Natronlauge und Wasserdampf [illegible].

„Pyridinodibrompseudocumenol" $C_{14}H_{15}ONBr_2$ [illegible] *Hptw. Bd. IV, S. 110.*

Dibrom-m-oxypseudocumylpyridiniumbromid [illegible] = [illegible]. *B.* Aus Dibrom-m-oxypseudocumylbromid und Pyridin in Benzol (Auwers, *B.* **35**, 144; vgl. *B.* **35**, [illegible]). — Nadeln (aus bromwasserstoffhaltigem heissem Wasser). Zersetzt sich bei [illegible]. Leicht löslich in Wasser.

Dimethylphenäthylpyridiniumhydroxyd $C_{15}H_{19}ON$ = [illegible]. *B.* Das Chlorid entsteht aus Pyridin und 1,3-Dimethyl-4[1]-Chlor-4-Aethylbenzol (Kl., *B.* **35**, 2249; Kl., Keil, *B.* **36**, 1637). — Chlorid $C_{15}H_{18}NCl$. Nadeln mit $1H_2O$ (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 153°. Leicht löslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in 4-Vinyl-1,3-Xylol und Pyridinchlor[illegible]. Beim Erhitzen mit Wasser auf 120° bildet sich gleichzeitig ein polymeres 4-Vinyl-1,3-[illegible] — $(C_{15}H_{18}NCl)_2PtCl_4$. Gelbliche Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 1[illegible]°. — $C_{15}H_{18}NCl$.[illegible] Goldgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 113°. — Bromid $C_{15}H_{18}NBr$. Schm[illegible] 144—145°. — Pikrat $C_{15}H_{18}N.O.C_6H_2(NO_2)_3$. Nadeln. Schmelzp.: 161—162°.

α-Mesityläthylpyridyliumhydroxyd $C_{16}H_{21}ON = C_5H_5N(OH).CH(CH_3).C_6H_2$[illegible] *B.* Das Chlorid entsteht bei längerer Einwirkung von kaltem Pyridin auf das C[illegible] des Methylmesitylcarbinols (Kl., K., *B.* **36**, 1642). — Chlorid $C_{16}H_{20}NCl$. Nadel[illegible] Alkohol + Aether). Schmelzp.: 107—108°. Leicht löslich in Wasser und Alkoh[illegible] $C_{16}H_{20}NCl.CdJ_2$. Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 140—141°. — $C_{16}H$[illegible] $HgCl_2$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 175°. — $(C_{16}H_{20}NCl)_2PtCl_4$. [illegible] aus Wasser. Schmelzp.: 198° (unter Zersetzung). — $C_{16}H_{20}NCl.AuCl_3$. Nadeln (aus [illegible]haltigem Alkohol). Schmelzp.: 152°. Schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Al[illegible]

Diphenylmethylpyridiniumhydroxyd $C_{18}H_{17}ON = (C_6H_5)_2CH.N(OH)C_5H$[illegible] Das Bromid entsteht durch Zusammenbringen von Diphenylbrommethan (Spl. B[illegible] S. 110) und Pyridin (Tschitschibabin, *Ж.* **34**, 133; *C.* **1902 I**, 1301). — Chloropl[illegible] $(C_{18}H_{16}NCl)_2PtCl_4$. Schuppen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 195°. — Br[illegible] $C_{18}H_{16}NBr$. Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser (aus 95%igem Alkohol oder W[illegible] Schmelzp.: 129—130°. Beim Erhitzen bildet sich hauptsächlich Tetraphenyläthyle[illegible] Bd. II, S. 139) und Diphenylmethan (Spl. Bd. II, S. 109), neben geringen Mengen is[illegible] Diphenylpyridylmethane. — Pikrat $(C_6H_5)_2CH.N[O.C_6H_2(NO_2)_3]C_5H_5$. Nadeln (aus h[illegible] Aceton). Schmelzp.: 173—175°.

Triphenylmethylpyridiniumhydroxyd $C_{24}H_{21}ON = (C_6H_5)_3C.N(OH)C_5H_5$. *B.* [illegible] Triphenylcarbinol (Spl. Bd. II, S. 668) und Pyridin (T., *Ж.* **34**, 137; *C.* **1902 I**, [illegible] *B.* **35**, 4007). Durch Einwirkung von überschüssigem Pyridin auf Triphenylbromm[illegible] (Spl. Bd. II, S. 127) und darauffolgende Zersetzung mit Wasser (T.). — Zerfällt bei 8[illegible] in Triphenylcarbinol und Pyridin. — Chlorid $C_{24}H_{20}NCl = (C_6H_5)_3C.N(Cl)C_5H_5$. [illegible]liche Krystalle. Schmelzp.: 167—167,5° (Norris, Culver, *Am.* **29**, 134). — Br[illegible] $C_{24}H_{20}NBr = (C_6H_5)_3C.N(Br)C_5H_5$. *B.* Aus Triphenylbrommethan im Ueberschus[illegible] Pyridin (T.). Schmelzp.: 162°. Wird durch Wasser in Triphenylcarbinol und [illegible] wasserstoffsaures Pyridin zerlegt.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 111, Z. 1 v. o. als **Pyridinäthylenbromid** *und Z.* [illegible] *als* **Dipyridinäthylenbromid** *aufgeführten Verbindungen sind identisch; beide b*[illegible] *die Formel* $(C_5H_5N)_2C_2H_4Br_2$.

***Pyridinbetaïn** $C_7H_7O_2N + H_2O = C_5H_5N<^{CH_2}_{-O}>CO + H_2O$ (*S. 111*). *B.* [illegible] basische Chlorhydrat entsteht aus Pyridin und Monochloressigsäure in absolut-alkohol[illegible] Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (Reitzenstein, *A.* **326**, 322). — ***Basisches C**[illegible] **hydrat** $(C_7H_7O_2N)_2HCl + H_2O$. Rhombische Prismen (Dufet, *C.* **1902 I**, 12[illegible] *$(C_7H_7O_2N)_2H_2PtCl_6$ (*S. 111, Z. 16—14 v. u.*). Schmelzp.: 215° (Ortoleva, *R. A. L.* [5[illegible]

217). — $(C_7H_7O_2N)_2HBr.2H_2O$ entsteht bei Einwirkung von Pyridin auf Monobromessigsäure (Spl. Bd. I, S. 172) (SIMON, DUBREUIL, *C. r.* **132**, 418). Isomorph dem entsprechenden Chlorhydrat (s. o.) (D.). — $(C_7H_7O_2N)_2HJ$. *B.* Beim vorsichtigen Hinzufügen von 5 g pulverisirtem Jod zu einer Lösung von 2 g Malonsäure in 5 g Pyridin (O.). Nadeln aus Alkohol, die bei 175—180° sich schwärzen und bei 250—252° schmelzen. Unlöslich in Aether, sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Sodalösung unter CO_2-Entwickelung. Liefert mit feuchtem Ag_2O das freie Pyridinbetaïn.

Pyridinbetaïnmethylesterjodid $C_8H_{10}O_2NJ = C_5H_5N(CH_2.CO_2.CH_3)J$. *B.* Aus Pyridin und Monojodessigsäuremethylester (Hptw. Bd. I, S. 490) in gekühlter, alkoholischer Lösung, neben dem Dijodid (s. u.) (WEDEKIND, *B.* **35**, 774). — Kryställchen aus Alkohol und Aether. Zersetzt sich bei 144—145°. Sehr leicht löslich in Wasser.

Dijodid $C_8H_{10}O_2NJ_3 = C_5H_5N(CH_2.CO_2.CH_3).J.J_2$. *B.* Neben Pyridinbetaïnmethylesterjodid (s. o.), durch Einwirkung von Monojodessigsäuremethylester auf Pyridin in gekühltem Alkohol (W.). Durch Zutropfen einer Jodlösung zu einer wässerigen Lösung des Pyridinbetaïnmethylesterjodids (W.). — Broncebraune Blättchen aus Alkohol. Zersetzt sich bei 102—104°.

Pyridinbetaïnanilidhydroxyd $C_{13}H_{14}O_2N_2 = C_5H_5N(CH_2.CO.NH.C_6H_5).OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus Pyridin und Bromacetanilid (Hptw. Bd. II, S. 363) (SCHEDA, *Ar.* 241, 124). Das Chlorid entsteht aus dem Oxim des Pyridinphenacylchlorids (S. 92) durch PCl_5 (E. SCHMIDT, v. ARX, *Ar.* **238**, 321; E. SCHM., *Ar.* **241**, 118). — Chlorid $C_{13}H_{13}ON_2Cl$. Farblose Blättchen aus Wasser. Zersetzt sich bei 234° unter Aufschäumen. — $C_{13}H_{13}ON_2Cl.HgCl_2$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 187—189°. — $(C_{13}H_{13}ON_2Cl)_2PtCl_4$. Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 204—206°. — $C_{13}H_{13}ON_2Cl.AuCl_3$. Orangegelbe Blättchen. Schmelzp.: 180—181°. — Bromid $C_{13}H_{13}ON_2Br$. Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 199—200°. Physiologische Wirkung: H. MEYER, *Ar.* **241**, 118.

Verbindung $C_9H_9O_4N$ aus Pyridin und Halogenbernsteinsäuren

O—NC_5H_5
$HO_2C.CH$ CO (?).
└CH_2┘

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus 15 g linksdrehender Brombernsteinsäure (Spl. Bd. I, S. 287) in 100 ccm Methylalkohol (die Reaction verläuft aber auch in wässeriger Lösung) und 20 g Pyridin, nach 2 Monaten zu 78 % (LUTZ, *C.* **1900** II, 1011). — Schmelzp.: 190—191° (unter Zersetzung). D^{15}_4: 1,435. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkalien und Säuren, unlöslich in Alkohol und Aether. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 1,67 Thle. Säure. $[\alpha]_D$: + 10,6° bei c = 5 in Thl. 2 fach-n-Salzsäure + 4 Thln. Wasser. Bei der Verseifung mit KOH oder HCl entsteht keine Aepfelsäure. — $Na.C_9H_8O_4N$. $[\alpha]_D$: + 17,01° in Wasser (c = 3,01). — $Ag.C_9H_8O_4N$.

b) Linksdrehende Form. *B.* Aus rechtsdrehender Chlorbernsteinsäure (Spl. Bd. I, S. 286) und Pyridin (L., *C.* **1900** II, 1012). — Schmelzp.: 190—191°. D^{15}_4: 1,435. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 1,485 Thle. $[\alpha]_D$: — 10,5° bei c = 5 in 1 Thl. 2-fach-n-Salzsäure + 4 Thln. Wasser.

c) Inactive Form. *B.* Aus inact. Brombernsteinsäure (Spl. Bd. I, S. 286) und Pyridin (L., *C.* **1900** II, 1012). — Schmelzp.: 186—187°. D^{15}_4 (auf Vacuum reducirt): 1,435. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 1,70 Thle.

Acetonylpyridiniumchlorid $C_8H_{10}ONCl = C_5H_5N(CH_2.CO.CH_3)Cl$. Weisse Krystallmasse (DRESSER, *Ar.* **232**, 183). Bei der Destillation mit Soda, beim Digeriren mit feuchtem Silberoxyd, beim Erhitzen für sich wird Pyridin abgespalten (E. SCHMIDT, KRETZ u. *Ar.* **236**, 581). — Physiologische Wirkung: H. MEYER, *Ar.* **236**, 339. — $C_8H_{10}ONCl.HgCl_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 119° (uncorr.) (D.). — $(C_8H_{10}ONCl)_2PtCl_4$. Prismen. Schmelzp.: 206—207° (D.). — $C_8H_{10}ONCl.AuCl_3$. Nadeln. Schmelzp.: 136—138° (D.); 141—143° (SCH., K.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser. — Entsprechendes Pikrat $C_8H_{10}ON.C_6H_2O_7N_3$. Prismen. Schmelzp.: 141° (uncorr.) (D.).

Oxim $C_8H_{11}ON_2Cl = C_5H_5N(CH_2.C(:N.OH).CH_3)Cl$. Prismen. Schmelzp.: 182—184°. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch Salzsäure, conc. Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid in Hydroxylamin und Acetonylpyridiniumsalz (s. o.) gespalten (SCH., K., *Ar.* **236**, 584; vgl. auch ISLDER, *Ar.* **240**, 707). — $(C_8H_{11}ON_2Cl)_2PtCl_4$. Schmelzp.: 204—205° (unter Zersetzung). Unlöslich in Alkohol und Aether. — $C_8H_{11}ON_2Cl.AuCl_3$. Schmelzp.: 144—145°. Löslich in Alkohol.

Acetylderivat des Oxims $C_{10}H_{13}O_2N_2Cl = C_8H_{10}(C_2H_3O)ON_2Cl$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen des Acetonylpyridiniumchlorid-Oxims (s. o.) mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade (SCH., K., *Ar.* **236**, 589). — $(C_{10}H_{13}O_2N_2Cl)_2PtCl_4$. Schmelzp.: 195—197°. Leicht löslich in heissem Wasser. — $C_{10}H_{13}O_2N_2Cl.AuCl_3$. Schmelzp.: 140—141°. Leicht löslich in heissem Wasser.

$(C_{14}H_{16}NCl)_2PtCl_4$. Kryställchen. Schmelzp.: 208°. — Pikrat $C_{14}H$ [illegible] Nädelchen. Schmelzp.: 116–117°.

Brom-p-oxypseudocumylpyrdiniumbromid $C_{14}H_{15}ONBr_2$ = [illegible]
B. Aus Monobrom-p-oxypseudocumylbromid und Pyridin in ätherischer Lösung unter Kühlung (A., *B.* 36, 1889). — Nadeln (aus HBr-haltigem Eisessig). Schmelzp.: 221–223°. Liefert bei der Behandlung mit 5%iger Natronlauge und Wasserdampf Tetramethyldibrom-p-dioxydiphenylmethan.

„Pyridinodibrompseudocumenol" $C_{14}H_{13}ONBr_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 115.*

Dibrom-m-oxypseudocumylpyridiniumbromid $C_{14}H_{14}ONBr_3$ = [illegible]
B. Aus Dibrom-m-oxypseudocumylbromid und Pyridin in Benzol (Anselmino, *B.* 35, 144; vgl. *B.* 35, 2306). — Nadeln (aus bromwasserstoffhaltigem, heissem Wasser). Zersetzt sich bei 237–238°. Leicht löslich in Wasser.

Dimethylphenäthylpyridiniumhydroxyd $C_{15}H_{19}ON$ = [illegible]
B. Das Chlorid entsteht aus Pyridin und 1,3-Dimethyl-4¹-Chloro-4-Aethylbenzol (Kl., *B.* 35, 2249; Kl., Keil, *B.* 36, 1637). — Chlorid $C_{15}H_{18}NCl$. Nadeln mit $1 H_2O$ (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 153°. Leicht löslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in 4-Vinyl-1,3-Xylol [illegible] Beim Erhitzen mit Wasser auf 120° bildet sich gleichzeitig ein poly[illegible] — $(C_{15}H_{18}NCl)_2PtCl_4$. Gelbliche Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: [illegible] Goldgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 113°. — Bromid [illegible] 144–145°. — Pikrat $C_{15}H_{18}N.O.C_6H_2(NO_2)_3$. Nadeln. Schmelzp. [illegible]

α-Mesityläthylpyridyliumhydroxyd $C_{16}H_{21}ON = C_5H_5N$ [illegible]
B. Das Chlorid entsteht bei längerer Einwirkung von kaltem Py[illegible] des Methylmesitylcarbinols (Kl., K., *B.* 36, 1642). — Chlorid [illegible] Alkohol + Aether). Schmelzp.: 107–108°. Leicht löslich in W[illegible] $C_{16}H_{20}NCl.CdJ_2$. Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: [illegible] $HgCl_2$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 175°. — [illegible] aus Wasser. Schmelzp.: 198° (unter Zersetzung). — $C_{16}H_{20}NCl$ [illegible] haltigem Alkohol). Schmelzp.: 152°. Schwer löslich in Wasser, [illegible]

Diphenylmethylpyridiniumhydroxyd $C_{18}H_{17}ON$ = [illegible]
Das Bromid entsteht durch Zusammenbringen von Diphenylbrom[illegible] S. 110) und Pyridin (Tschitschibabin, *Ж.* 34, 133; *C.* 1902 I, 130[illegible] $(C_{18}H_{16}NCl)_2PtCl_4$. Schuppen (aus heissem Wasser). Schmelzp. [illegible] $C_{18}H_{16}NBr$ Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser (aus 95%igem [illegible] Schmelzp.: 129–130°. Beim Erhitzen bildet sich hauptsächlich [illegible] Bd. II, S. 133) und Diphenylmethan (Spl. Bd. II, S. 109), neben [illegible] Diphenylpyridylmethane. — Pikrat $(C_6H_5)_2CH.N[O.C_6H_2(NO_2)_3]$ [illegible] Aceton). Schmelzp.: 173–175°.

Triphenylmethylpyridiniumhydroxyd $C_{24}H_{21}ON$ = [illegible] Triphenylcarbinol (Spl. Bd. II, S. 663) und Pyridin (T., *Ж.* 34 [illegible] *B.* 35, 4007). Durch Einwirkung von überschüssigem Pyridin [illegible] (Spl. Bd. II, S. 127) und darauffolgende Zersetzung mit Wasser [illegible] in Triphenylcarbinol und Pyridin. — Chlorid $C_{24}H_{20}NCl$ = [illegible] liche Krystalle. Schmelzp.: 167–167,5° (Norris, Culver, [illegible] $C_{24}H_{20}NBr = (C_6H_5)_3C.N(Br)C_5H_5$. *B.* Aus Triphenylbrom[illegible] Pyridin (T.). Schmelzp.: 162°. Wird durch Wasser in Trip[illegible] wasserstoffsaures Pyridin zerlegt.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 111, Z. 1 v. o. als **Pyridinäthyl**[illegible] *als* **Dipyridinäthylenbromid** *aufgeführten Verbindungen* [illegible] *die Formel* $(C_5H_5N)_2C_2H_4Br_2$.

***Pyridinbetaïn** $C_7H_7O_2N + H_2O = C_5H_5N<^{OH_2}_{-O}>CO$ [illegible]
basische Chlorhydrat entsteht aus Pyridin und Monochloressigsä[illegible] Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (Reitzenstein, *A.* 326, 32[illegible] hydrat $(C_7H_7O_2N)_2HCl + H_2O$. Rhombische Prismen (Du[illegible] *$(C_7H_7O_2N)_2H_2PtCl_6$ (*S. 111, Z. 16–14 v. u.*). Schmelzp.: 215° [illegible]

des Silbersalzes der 2,6-Dichlor-

l₅ und Pyridin bei 200—220° (neben
— Rhombische Tafeln (aus 50 %
r, ziemlich löslich in kaltem, sehr
Giebt keine Verbindung mit $HgCl_2$.
bindung vom Schmelzp.: 49—50°
(neben anderen gechlorten Pyridinen)
Sehr leicht löslich in heissem Alko-
unlöslich in Wasser. Giebt eine feste

B. Durch PCl_5 aus Pyridin bei 200°
S., D., *Soc.* 73, 488). Bei der Ein-
D., *Soc.* 73, 442; vgl. Reissen, *Am.* 8,
p.: 71—72°. Kp_{16}: 100—105°. Schwer
hol, sehr wenig in siedendem Wasser,
Nadeln. Unlöslich in Wasser, sehr
Schmelzp.: 168—170°. — $(C_5H_2NCl_3)_2$
koholischen Lösung der Base. Nieder-

B. Durch PCl_5 aus Pyridin bei 200°
S., D., *Soc.* 73, 489). — Nadeln (aus
15—125°. Ziemlich löslich in kaltem,
conc. Säuren. Giebt keine Verbindung

etrachlorpyridin. Zur Constitution
us Pyridin bei 200—220° (neben anderen
rch Einwirkung von Chlor auf Pyridin-
Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 21°
chtig. Giebt leicht eine krystallinische
Cl_2. Durch Erhitzen mit alkoholischem
(S., D., *Soc.* 77, 8), durch kochende
ch Natriummalonester Trichlorpyridyl-

ution vgl.: S., D., *Soc.* 77, 1. *B.*
en gechlorten Pyridinen) (S., D., *Soc.*
lzp.: 74—75°. Kp_{16-20}: 180—185°.
in Aether. Giebt keine Verbindung

on vgl.: S., D., *Soc.* 73, 440. *B.*
it Wasser auf 180° oder durch Destil-
Durch PCl_5 aus Pyridin bei 200°
oc. 73, 489). — Krystalle. Schmelz-
Leicht löslich in heissem, ver-
l, unlöslich in Wasser, verdünnten
Eigenschaften. Giebt keine Ver-

ng von Chlor auf Pyridinhydro-
Durch Erhitzen von PCl_5 mit
(s. o.), oder mit Pyridin (S., D.,
dicke Nadeln. Schmelzp.: 124°.
l, unlöslich in Wasser. Leicht
haften.

[Structural formula: pyridine ring with Cl, Cl, Cl, H, N substituents, N-linked to a chlorinated chain with Cl_2, Cl_3, Cl_2, Cl, Cl]

tution
n bei
. *Soc.*
Leicht
Wasser
che Verbindung entsteht beim

Destilliren mit Benzoësäure unter gleichzeitiger Bildung von Benzoylchlorid, fer[ner] zunächst bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure. Bei Reduction mit Zinnchlor[ür] entsteht die Verbindung $C_{10}HON_2Cl_7$ (s. u.). Beim Erhitzen über den Schmelzp[unkt] entsteht Chlor und Pentachlorpyridin (S. 93).

Verbindung $C_{10}HON_2Cl_9$ =

B. Aus der Verbindung $C_{10}HN_2Cl_{11}$ (s. o.) beim Erhitzen mit Wasser, Alkohol oder Benzoësäure, sowie bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure (S., D., *Soc.* **75**, 983; **79**, 902). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 171—172°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Beim Destilliren mit 10%iger Natronlauge entsteht 2-Amino-3,4,5-Trichlorpyridin. Geht beim Erhitzen über in die Verbindung $C_{10}HON_2Cl_7$ (s. u.), daneben entstehen C[hlor] und Pentachlorpyridin (S. 93). Einwirkung von 80%iger Schwefelsäure liefert die Verbindung $C_{10}HO_2N_2Cl_7$ (s. u.) neben 2-Amino-3,4,5-Trichlorpyridin.

Verbindung $C_{10}HON_2Cl_7$ =

B. Neben anderen Producten durch Einwirkung von Chlor auf Pyridinchlorhydrat bei 115—120° (S., D., *Soc.* **75**, 984). Aus der Verbindung $C_{10}HN_2Cl_{11}$ (S. 93) durch Reduction mit Zinnchlorür, sowie aus der Verbindung $C_{10}HON_2Cl_9$ (s. o.) beim Erhitzen unter vermindertem Druck (S., D., *Soc.* **79**, 902). — Schmelzp.: 228°. Löslich in heissem Alkohol, Eisessig und Chloroform.

Verbindung $C_{10}HO_2N_2Cl_7$ =

B. Aus der Verbindung $C_{10}HON_2Cl_9$ (s. o.) durch 80%ige Schwefelsäure (S., D., *Soc.* **79**, 902). — Würfel aus Eisessig. Schmelzp.: 146—147°.

2-Brompyridin C_5H_4NBr = [Formel] N. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von 1-Me[thyl]-α-Pyridon (S. 95) mit $POBr_3 + PBr_5$ auf 120—130° (O. FISCHER, *B.* **32**, 1303). — S[tark] lichtbrechende Flüssigkeit. Kp. 192—194°. D^{15}: 1,657. Etwas löslich in Wasser. Chlorhydrat. Nadeln. — $C_5H_4NBr.HgCl_2$. Nadeln aus Alkohol. — $(C_5H_4NBr.H[Cl])_2$ $PtCl_4$. Rothe Nadeln. — $C_5H_4NBr.HAuCl_4$. Blättchen aus Salzsäure. Schmelzp.: [...]

*Dibrompyridin $C_5H_3NBr_2$ (*S. 113—114*). c) Verbindung vom Schmelzp.: [...] *B.* Durch Erhitzen von 1-Methyl-α-Pyridon (S. 95) mit PBr_5 auf 140—150° (O. Fis[cher], *B.* **32**, 1303). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 93°. Sehr wenig löslich in Wasser. $HgCl_2$-Doppelsalz. Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_5H_3N[Br_2].$ $HCl)_2PtCl_4$. Rothe Nadeln aus Salzsäure. Wird von Wasser zerlegt. — $C_5H_3N[Br_2].$ $HAuCl_4$. Krystalle.

2-Jodpyridinjodmethylat $C_6H_7NJ_2 = C_5H_4NJ.CH_3J$. *B.* Durch 20-stdg. Erhi[tzen] von 2-Chlorpyridin (S. 92) mit CH_3J auf 100° (O. FISCHER, *B.* **32**, 1300). — Nadeln ([aus] Wasser). Schmelzp.: 207° (unter Zersetzung).

Pyridinsulfonsäure(2) $C_5H_5O_3NS$ = [Formel mit SO_3H] N. *B.* Durch Erwärmen des α-P[yri]dylmercaptans (S. 97) mit verdünnter Salpetersäure (MARCKWALD, KLEMM, TRABERT, *B.* [...] 1560). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 239—240°. Leicht löslich in Wasser. $Ba(C_5H_4O_3NS)_2$. Kryställchen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. $AgC_5H_4O_3NS$. Hellgelbe, kugelige Aggregate aus Wasser. Schmelzp.: 290° (u[nter] Zersetzung).

*Methylbetain der Pyridinsulfonsäure(3) $C_6H_7O_3NS$ = $C_5H_4<^{SO_3—}_{N(CH_3)}$ (*S. 115*, Z. 7 v. o.). *B.* Aus Pyridinsulfonsäure(3) (Hptw. Bd. IV, S. 114–115) durch [Er]wärmen mit CH_3J in Sodalösung (H. MEYER, *M.* **24**, 203).

*Oxypyridine C_5H_5ON (*S. 115—118*). Zur Constitution der N-Alkylpyridone s. DECKER, *J. pr.* [2] **62**, 266; KAUFMANN, *B.* **36**, 1062.

a) *2-Oxypyridin, α-Pyridon $CH<^{CH=CH}_{CH:C(OH)}>N$ = $CH<^{CH:CH}_{CH.CO}>NH$ (*S.* [...] *bis 116*). *B.* Durch Diazotiren des 2-Aminopyridins (Hptw. Bd. IV, S. 818) in wässr. schwefelsaurer Lösung (CAMPS, *Ar.* **240**, 350).

(S. 94) (O. F., B. 32, 1306).

-Benzyl-α-Pyridon $C_{12}H_{11}ON = C_5H_4ON.C_7H_7$. *B.* Durch Oxydation von Pyridinbenzylat (Hptw. Bd. IV, S. 110, Z. 24 v. u.) mit K_3FeCy_6 in alkalischer Lösung (O. F., 1312). — Rhomboëderartige Krystalle aus Ligroin. Schmelzp.: 75—76°. Leicht in Benzol. Giebt beim Erhitzen mit $POCl_3$ + PCl_5 auf 140—150° α-Chlorpyridin. $C_{12}H_{11}ON.HgCl_2$. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 124°.

4,5-Trichlor-2-Oxypyridin $C_5H_2ONCl_3$ = $HO.C_5HCl_3N$. *B.* Aus 3,4,5 Triaminopyridin (5 g) (Spl. zu Bd. IV, S. 818) und der berechneten Menge Kaliumnitrit in 20%iger Schwefelsäure (80 ccm) durch Erhitzen und Eingiessen in Wasser (SELL, Soc. 77, 773). — Nadeln aus Wasser. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. PCl_5 entsteht 2,3,4,5-Tetrachlorpyridin (S. 93). — Ammoniumsalz. Platten aus — Silbersalz. Unlöslicher Niederschlag.

4,5,6-Tetrachlor-2-Oxypyridin C_5HONCl_4 = $HO.C_5Cl_4N$. *B.* Aus dem entsprechenden Aminotetrachlorpyridin (Spl. zu Bd. IV, S. 818) durch Behandeln mit nitrose enthaltender starker Schwefelsäure (S., D., *Soc.* 73, 781). — Nadeln. Schmelzp.: 21°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, mässig in Benzol. — Baryum-Niederschlag von farblosen Nadeln. — Silbersalz. Gelatinöser Niederschlag.

-Dijod-2-Oxypyridin s. *Hptw. Bd. IV, S. 118.*

*3-Oxypyridin (*S. 116*). *B.* Durch Diazotiren des 3-Aminopyridins (Hptw. S. 818) in wässeriger, schwefelsaurer Lösung (C., *Ar.* 240, 355). Durch Erhitzen Oxynikotinsäure (S. 114) (KIRPAL, *M.* 23, 936). — Schmelzp.: 126°. Liefert durch en mit NaOH 2,5 Dioxypyridin (S. 96) (KUDERNATSCH, *M.* 18, 613).

*4-Oxypyridin, γ-Pyridon $NH<\substack{CH:CH \\ CH:CH}>CO + H_2O$ (*S. 116—118*). *B.* Durch en des 4-Aminopyridins (Hptw. Bd. IV, S. 819) in wässeriger, schwefelsaurer (C., *Ar.* 240, 363). Durch Erhitzen von γ-Oxynikotinsäure (S. 114) auf ihren punkt (KIRPAL, *M.* 23, 247). Durch mehrstündiges Erhitzen von Pyridon(4)-Dicarbonsäure(3,5) (S. 127) mit conc. Salzsäure auf 210—215° (EHRERA, *B.* 31, 1692). — Salze (PETRENKO-KRITSCHENKO, STAMOGLU, *Ж.* 34, 706; *C.* 1903 I, 167) $(C_5H_5ON)_2$ H_2O Schmelzp.: 110°. — $(C_5H_5ON)_2HBr + H_2O$. Schmelzp.: 112°. — $(C_5H_5ON)_2$ H_2O. Schmelzp.: 140°.

-Methyl-γ-Pyridon C_6H_7ON = $C\langle\substack{CH.CH \\ —O— \\ CH:CH}\rangle N.CH_3$ = $CO\langle\substack{CH:CH \\ CH:CH}\rangle N.CH_3$

(Z. 20 v. o.) Liefert mit $PCl_5 + POCl_3$ bei 125—130° 4-Chlorpyridinchlormethylat (O. F., DEMELER, *B.* 32, 1309).

3,5-Trichlor-4-Oxypyridin $C_5H_2ONCl_3$ = $HO.C_5HCl_3N$. *B.* Durch Einwirkung C_2H_5 auf 2,3,4,5-Tetrachlorpyridin (S. 93) und Behandlung des entstehenden mit conc. Salzsäure (SELL, DOOTSON, *Soc.* 83, 400). Aus 2,3,4,5-Tetrachlorpyridin siedende wässerige oder alkoholische Natronlauge (S., D.). Aus 2,3,5-Trichloraminopyridin (Spl. zu Bd. IV, S. 819) und Nitrosulfonsäure in H_2SO_4-Lösung (S., D.). farblose Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). Schmelzp.: 216—217°.

Dioxypyridine $C_5H_5O_2N$ (*S. 118—120*). a) *x,x-Dioxypyridin s. *Hptw. Bd. IV*, S. 23—30 v. o.

S. 174, Z. 5 v. u.) mit conc. Salzsäure am Rückflusskühler (RUHEMANN, *Soc.* **73**, 350 Prismen. Schmelzp.: 192—193° (R.); 195° (E.). Löslich in Wasser und Alkohol. Die dünnte salzsaure Lösung reducirt Ag- und Pt-Salze. — $C_5H_5O_2N.HCl$. Nadeln, s bei 100° HCl ab (R.).

N-Aethylderivat *s. Hptw. Bd. IV, S. 119, Z. 14—6 v. u.*

e) 2,4-Dioxypyridin HO⟨ring, OH⟩N. *B.* Durch Erhitzen von 4,6-Dioxypy carbonsäure(3) bezw. ihrem Aethylester (S. 120) mit conc. Salzsäure auf 190—200° (E., 1687). — Krystalle aus Wasser bezw. glänzende, durchsichtige, rhombische (LA V Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 260—265° (unter Zersetzung). Schwer lösl kaltem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether. Giebt mit $FeCl_3$ eine rot Färbung. — Chlorhydrat. Krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser und

Diäthyläther $C_9H_{13}O_2N = (C_2H_5O)_2C_5H_3N$. *B.* Durch Einwirkung von C das Ag-Salz des 2,4-Dioxypyridins (E., *B.* **31**, 1689). — Oelig. Kp: ca. 230—2 intensiv pyridinartig. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Schwerer als Wasser. — Salz. Nadeln aus Wasser oder Alkohol. Schmelzp.: 167°. — Platinsalz farbene Nadeln aus Alkohol.

Dibenzoylderivat $C_{19}H_{13}O_4N = (C_6H_5.CO.O)_2C_5H_3N$. Blättchen (aus dünntem Alkohol). Schmelzp.: 103°. Unlöslich in Wasser, Basen und Sä löslich in Alkohol (E., *B.* **31**, 1690).

Derivate des 3,5-Dichlor-2,4-Dioxypyridins *s. auch Hptw. Bd. Z. 9 bis 29 v. o.*

Dibrom-2,4-Dioxypyridin $C_5H_3O_2NBr_2 = (HO)_2C_5HBr_2N$. *B.* Durch Bromwasser zur kalten wässerigen Lösung des 2,4-Dioxypyridins (E., *B.* Nadeln aus Wasser bezw. harte Prismen aus Weingeist. Zersetzt sich Fast unlöslich in kaltem Wasser. — Ag-Salz. Blättchen. Leicht lös Salpetersäure. Letztere Lösung scheidet beim Kochen AgBr ab.

f) 2,5-Dioxypyridin ⟨ring, OH, OH⟩N. *B.* In eine Schmelze von 25 wenig Wasser werden unter Umrühren 20 g 3-Oxypyridin (S. 95) all (KUDERNATSCH, *M.* **18**, 613). — Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 2 löslich in heissem Wasser, Alkohol und Essigäther, sehr wenig in Be Saure wie schwach alkalische, auch sehr verdünnte Lösungen geb blaue Reaction. Ammoniakalische Silberlösung wird reducirt. HNO_3 schwache Base, liefert mit $POCl_3$ und PCl_5 keine Dichlorverbindu mittel beständig. Oxydationsmittel (Chromsäuremischung, $FeCl_3$, Ma in Diketodihydropyridin (s. u.) über. — $C_5H_5O_2N.HCl + H_2O$. Kry schmilzt wasserfrei bei 154°. Leicht löslich in Alkohol, wird — $(C_5H_5O_2N.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Orangerothe Tafeln, bei 130°

Monoacetylderivat $C_7H_7O_3N = (CH_3.CO.O)(HO)C_5H_3N$. durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (K Schmelzp.: 156°. Wird schon durch Auflösen in Wasser versei

Diketodihydropyridin (Pyridochinon) $C_5H_3O_2N$ = CH kulargewicht ist kryoskopisch in Acetanilidlösung bestimmt) 2,5-Dioxypyridin, in heissem Wasser gelöst, mit 2,5 ccm co in die kalte Lösung die berechnete Menge von Mangansuper 624). — Braunviolettes, mikrokrystallinisches Pulver. F organischen Lösungsmitteln, löslich in geschmolzenem Ace schmelzen, oberhalb 200°. Löst sich in conc. Schwefelsäure dünnten Alkalien und Alkalicarbonaten mit schön blauer mit Natriumamalgam löst es sich zuerst mit blauer, dann m die Lösung hellgelb und enthält 2,5-Dioxypyridin.

***Trioxypyridin** $C_5H_5O_3N$ (*S. 120—122*).

S. 120, Z. 12 v. u. statt: „**1,5-Diketo-3-Oximinopi** **4-Oximinopiperidin**".

b) ***Pyromekazonsäure** (*S. 121*). Constitution:

TONER, *R. A. L.* [5] **11** I, 338).

*Tetraoxypyridin, **Oxypyromekasonsäure** $C_5H_5O_4N$ (*S. 122*). Constitution: $CO<\begin{smallmatrix}C(OH) & C(OH) \\ CH & CH\end{smallmatrix}>N.OH$? (PERATONER, *R. A. L.* [5] 11 I, 330). — $Fe(C_5H_4O_4N)_3$.

Triacetylderivat $C_{11}H_{11}O_7N$. *B.* Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (P., *R. A. L.* [5] 11 I, 331). Schmelzp.: 123—124°. Wird leicht durch Kochen mit Alkohol verseift.

Tribenzoylderivat $C_{26}H_{17}O_7N$. Schmelzp.: 162—163° (P., *R. A. L.* [5] 11 I, 331).

Derivate eines **Dioxydiketopyridins** s. *Spl. Bd. I, S. 790.*

Pyridinthiol(2), **α-Pyridylmercaptan, α-Thiopyridon** C_5H_5NS = (SH-Form) bezw. (NH-Form). *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von α-Chlorpyridin (S. 92) mit der berechneten Menge 20%iger alkoholischer KSH-Lösung auf 130—140° (MARCKWALD, KLEMM, TRABERT, *B.* 33, 1556). — Gelbe Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 125°. Schwer löslich in Aether, kaltem Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol und Benzol. Diese Lösungen sind, wie auch diejenigen in verdünnten Mineralsäuren, tief gelb gefärbt: die Lösungen in conc. Säuren und in verdünnten Alkalien sind dagegen farblos und fast geruchlos. — $Cu_2(C_5H_4NS)_2$. *B.* Aus der essigsauren Lösung des Mercaptans und Kupferacetats, neben Pyridinsulfonsäure(2) (S. 94) und Schwefelsäure. Rothgelber Niederschlag.

N-Methylderivat C_6H_7NS = (:S, N.CH_3) oder (CH_3.N—S). *B.* Durch 4—5-stdg. Erhitzen gleicher Theile 1-Methyl-α-Pyridon (S. 85) und Phosphorpentasulfid auf 130° (GUTBIER, *B.* 33, 3359). — Gelblich weisse Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 89—90°. Unzersetzt destillirbar. In conc. Säuren farblos, in Aether und Alkohol mit gelblicher Farbe löslich. Reagirt nicht mit Hydroxylamin.

S-Methylderivat, Methyl-α-Pyridylsulfid $C_6H_7NS = CH_3.S.C_5H_4N$. *B.* Das Jodhydrat entsteht aus α-Pyridylmercaptan (s. o.) und CH_3J in Alkohol (M., K., T., *B.* 33, 1558). — Oel. Kp: 197°. — $(C_6H_7NS)_2H_2PtCl_6$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 185—187°. Ziemlich löslich in kaltem Wasser. — C_6H_7NS HJ. Krystalle. Schmelzp.: 155—157°. Leicht löslich in Wasser. — **Pikrat** $C_6H_7NS.C_6H_3O_7N_3$. Kryställchen. Schmelzp.: 155°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Methyl-α-Pyridylsulfon $C_6H_7O_2NS = CH_3.SO_2.C_5H_4N$. *B.* Durch Oxydation des Methyl-α-Pyridylsulfids (s. o.) oder der α-Pyridylthioglykolsäure (s. u.) mit $KMnO_4$ in Lösung (M., K., T., *B.* 33, 1558). — Dickflüssiges Oel. Siedet bei 325° nicht ganz unzersetzt. Leicht löslich in Wasser. — $(C_6H_7O_2NS)_2HgCl_2$. Krystalle. Schmelzp.: 125°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

N-Methyl-α-Thiopyridon-S-Jodmethylat $C_7H_{10}NJS$ = (:S<CH_3, J; N.CH_3). *B.* Aus N-Methyl-α-Thiopyridon (s. o.) und CH_3J in wenig Alkohol (FREUND, *B.* 35, 3677). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 156°. Spaltet beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge Methylmercaptan ab.

α-Pyridylthioglykolsäure $C_7H_7O_2NS = HO_2C.CH_2.S.C_5H_4N$. *B.* Durch Erwärmen von α-Pyridylmercaptan (s. o.) mit Chloressigsäure in Wasser (M., K., T., *B.* 33, 1559). — Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: [illegible]. Löslich in heissem Wasser. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Methyl-α-Pyridylsulfon (s. o.). — $C_7H_7O_2NS.HCl$. Gelbliche Krystalle, die sich beim Erhitzen dunkelgrün färben, HCl entwickeln und bei 166—167° schmelzen.

α-Pyridyldisulfid $C_{10}H_8N_2S_2 = NC_5H_4.S.S.C_5H_4N$. *B.* Durch Oxydation des α-Pyridylmercaptans (s. o.) mit Jod in Alkali (M., K., T., *B.* 33, 1559). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 57—58°. Sehr wenig löslich in Wasser und Ligroïn, sonst sehr leicht löslich. — $(C_{10}H_8N_2S_2)H_2PtCl_6$. Hellrothgelber, krystallinischer Niederschlag. Schmelzpunkt: 150°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — **Pikrat** $C_{10}H_8N_2S_2.C_6H_3O_7N_3$. Krystallinischer Niederschlag aus Alkohol. Schmelzp.: 119°.

2. *Pikoline $C_6H_7N = CH_3.C_5H_4N$ (*S. 122—127*).

1). ***α-Pikolin, 2-Methylpyridin*** (*S. 122—124*). *V.* Im schottischen Schieferöl (GARRETT, SMYTHE, *Soc.* 81, 452). Im Braunkohlentheer (FRESK, *Z. Ang.* 16, 11). — Zur Isolirung aus Steinkohlentheer-α-Pikolin vgl.: HOHLENEMSER, WOLFFENSTEIN, *B.* 32, 2522). — Kp_{751}: 129,5° (G., S.). Kp_{760}: 128,8°. D^{15}_4: 0,94972. n_D^{17}: 1,50237. Mol. Verbrennungswärme (const. Druck): 816,1 Cal. (CONSTAM, WHITE, *Am.* 29, 3). Specif. Wärme, Verdampfungswärme, Neutralisationswärme: KALLENBERG, *C.* 1901 II, 387; C., W. Elektrische Leitfähigkeit: GOLDSCHMIDT, SALCHER, *Ph. Ch.* 29, 114; C., W. Leitvermögen in flüssigem SO_2: WALDEN, CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* 39, 556. Dielektricitätsconstante: R. LADENBURG, *Z. El. Ch.* 7, 816; SCHLUNDT, *C.* 1902 I, 3. Reagirt mit tert. Butyljodid bei 100°

unter Bildung von Hydrojodid (s. u.) und Entwickelung von Methylpropen (Spl. Bd. I, S 17); Pikolin und tert. Butylchlorid reagiren nicht beim Siedepunkt des Gemisches (MURRILL, *Am. Soc.* **21**, 830). Liefert beim Erhitzen mit Formaldehydlösung, neben α-Pikolylalkin (S. 104) auch etwas ω,ω-Dimethylol-α-Pikolin (S. 105) (KÖNIGS, HAPPE, *B.* **35**, 1344). Beim Erhitzen mit Benzaldehyd und Wasser auf 135° entsteht Phenyl-α-Pikolylalkin (Spl. zu Bd. IV, S. 378) (ROTH, *B.* **33**, 3478); durch Condensation mit Benzaldehyd in Gegenwart von $ZnCl_2$ entsteht o-Stilbazol (Hptw. Bd. IV, S. 395) und daneben eine Base $C_{20}H_{17}N$ (symm. Diphenyl-α-pyridyltrimethylen?, s. Spl. zu Bd. IV, S. 465) (A. LADENBURG, *B.* **36**, 118). Pikolin lässt sich mit Phtalsäureanhydrid zu zwei isomeren Pyrophtalonen (S 101 u. Spl. zu Bd. IV, S. 403) condensiren; mit Phtalimid entsteht β-Pyrophtalin (Spl. zu Bd. IV, S 403) (v. HUBER, *B.* **36**, 1654, 1664).

*Salze und additionelle Verbindungen des α-Pikolins (*S. 123; vgl. auch S. 126, Z. 12—27 v. o.*)

$C_6H_7N.HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Zerfliessliche Krystalle. Schmilzt wasserhaltig bei ca. 200°, wasserfrei bei ca. 80° (MURILL, *Am. Soc.* **21**, 840). — $2C_6H_7N + CdCl_2$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser (TOMBECK, *A. ch.* [7] **21**, 444). — $^*C_6N_7N.HCl + 2HgCl_2$. Platten. Schmelzp.: 151° (GARRETT, SMYTHE, *Soc.* **81**, 452). — $C_6H_7N.HCl.SbFl_3$. Nadeln (aus verdünnter Salzsäure). Schmelzp.: 117°. Wird von Wasser und Alkohol zersetzt (KEDESKE, *Ar.* **236**, 271) — $^*(C_6H_7N.HCl)_2PtCl_4$. Schmelzp.: 183° (uncorr.) (FRESE, *Z. Ang.* **16**, 11). — $2C_6H_7N + CuCl_2 + 2H_2O$. Hellblaue Krystalle. Giebt beim Erhitzen mit Pikolin die Verbindung $4C_6H_7N + CuCl_2 + 2H_2O$ (T., *A. ch.* [7] **22**, 126). — $(C_6H_7N.HCl)_2 + CuCl_2 + 2H_2O$. Röthlichgelbe Krystalle (T., *A. ch.* [7] **22**, 128). — $2C_6H_7N + AgCl$. Nadeln (T., *A. ch.* [7] **21**, 446). — *α-Pikolingoldchlorid. Schmilzt unscharf, in der Hauptsache bei 183° (FEIST, *Ar.* **240**, 245) — $^*C_6H_7N.HBr$. (*Vgl. Hptw. Bd. IV, S. 126, Z. 19 v. o.*) Destillirt bei 306° ohne Zersetzung (M., *Am. Soc.* **21**, 842). — $C_6H_7N.HBr.Br$. Rothe rhomboedrische Krystalle. Schmelzp: 76° (M.). — $2C_6H_7N + ZnBr_2$ (T., *A. ch.* [7] **21**, 442). — $2C_6H_7N + CdBr_2$. Nadeln (T.). — $3C_6H_7N + 2AgBr$. Gelbe Nadeln (T.). — $C_6H_7N.HJ$ (M., *Am. Soc.* **21**, 831). — $C_6H_7N.HJBr$. Dunkelrothe Krystalle. Schmelzp.: 68° (M.). — $C_6H_7N.HJBr_2$. Rothe Krystalle. Schmelzp.: 58° (M.). — $C_6H_7N.HJ.J$. Dunkelbraune Prismen. Schmelzp.: ca. 95° (M.). — $^*C_6H_7N.HJ.J_2$. (*Vgl. Hptw. Bd. IV, S. 126, Z. 23 v. o.*). Dunkelbraune oktaëdrische Krystalle. Schmelzp.: 44° (M.). — $C_6H_7N.HJ.J_4$. Oel, das bei —25° nicht erstarrt (M.). — $2C_6H_7N + ZnJ_2$ (T., *A. ch.* [7] **21**, 443). — $2C_6H_7N + CdJ_2$. Krystalle. Zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur (T.). — $3C_6H_7N + 2AgJ$. Nadeln. Zersetzt sich an der Luft. Dissociation: T., *A. ch.* [7] **21**, 468. Liefert mit überschüssigem Pikolin die Verbindung $2C_6H_7N + AgJ$ (Nadeln) — $4C_6H_7N + Cu(NO_3)_2 + 6H_2O$. Blaue Krystalle. Geht an der Luft über in die Verbindung $2C_6H_7N + Cu(NO_3)_2 + 4H_2O$ (T., *A. ch.* [7] **22**, 130). — $2C_6H_7N + CuSO_4 + 5H_2O$ (T.). — $4C_6H_7N + CuSO_4$ (T.). — Verbindung mit Kupferacetat $4C_6H_7N + Cu(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$. Grüne Krystalle (T.). — Verbindung mit Kupferoxalat $4C_6H_7N + CuC_2O_4 + 2H_2O$. Blaue Krystalle. Unlöslich in Wasser (T.). — Verbindung mit Silbercyanid $2C_6H_7N + AgCN$ (T., *A. ch.* [7] **21**, 448).

***Chlormethylat des α-Pikolins** $C_6H_7N.CH_3Cl$. (*Vgl. Hptw. Bd. IV, S. 126, Z. 30 v. o.*). Zerfliessliche Krystalle mit $1H_2O$. Schmelzp.: ca. 70° (MURILL, *Am. Soc.* **21**, 84[illegible]).

Brommethylat $C_6H_7N.CH_3Br$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 217° (M.). — $C_6H_7N.CH_3Br.Br_2$. Orangegelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 111° (M.).

***Jodmethylat** $C_6H_7N.CH_3J$. (*Vgl. Hptw. Bd. IV, S. 126, Z. 28 v. o.*). Schmelzpunkt. 224° (M.). — $C_6H_7N.CH_3J.Br_2$. Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 121,5°. — $C_6H_7N.CH_3J.JBr$. Rothbraune Nadeln. Schmelzp.: 113°. — $^*C_6H_7N.CH_3J.J_2$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 134°. — $C_6H_7N.CH_3J.J_4$. Blauschwarze Nadeln. Schmelzpunkt. 60°. — $C_6H_7N.CH_3J.J_6$. Dunkelgrüne Blättchen. Schmelzp.: 57°. Verliert an der Luft Jod.

Bromäthylat $C_6H_7N.C_2H_5Br$. Zerfliessliche Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 97° (M., *Am. Soc.* **21**, 842).

***Jodäthylat** $C_6H_7N.C_2H_5J$. (*Vgl. Hptw. Bd. IV, S. 126, Z. 32 v. o.*). Schmelzp.: [illegible]23° (M., *Am. Soc.* **21**, 829). — $C_6H_7N.C_2H_5J.J_2$. Oel, das bei —25° nicht erstarrt. — $C_6H_7N.C_2H_5J.J_4$. Oel.

Jodpropylat $C_6H_7N.C_3H_7J$. Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 77° (M., *Am. Soc.* **21**, 829). — $C_6H_7N.C_3H_7J.J_2$. Braune Nadeln. Schmelzp.: 16°. — $C_6H_7N.C_3H_7J.J_4$. Oel.

Jodisopropylat $C_6H_7N.C_3H_7J$. Nadeln. Schmelzp.: 142° (M.). — $C_6H_7N.C_3H_7J.J$. Hellbraune Würfel. Schmelzp.: 106°. Geht beim Erwärmen in alkoholischer Lösung in das Trijodid über (M.). — $C_6H_7N.C_3H_7J.J_2$. Braune Nadeln. Schmelzp.: 60°. — $C_6H_7N.C_3H_7J.J_4$. Oel.

*symm. Pyrophtalon $C_{14}H_9O_2N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>CH.C_5H_4N$ (*S. 126—127*). *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen α-Pikolin (S. 97) und Phtalsäureanhydrid mit etwas $ZnCl_2$ auf 200° (v. HUBER, *B.* **36**, 1654). — Gelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: [illegible]° unter Zersetzung). Wird von Zinkstaub + Eisessig zu Pyrophtalol (Spl. zu Bd. IV S. 398) reducirt. Bildet bei mehrstündigem Erwärmen mit alkoholischem Kali das Kaliumsalz (rothe Nädelchen aus Alkohol) der Ketonsäure $HO_2C.C_6H_4.CO.CH_2.C_5H_4N$ welche beim Kochen mit verdünnter Salzsäure das Pyrophtalon zurückliefert. Reagirt nicht mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Wird beim Erwärmen mit Anilin unter Bildung von Phtalanil (Spl. Bd. II, S 1053) zersetzt.

Verbindung $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)(CH_2.C_5H_4N)}{CO}>O$? *B.* Aus α-Pikolin und Phtalsäureanhydrid, als Nebenproduct bei der Darstellung von symm. und Iso-Pyrophtalon (s. auch Spl. zu Bd. IV, S. 409) (v. H., *B.* **36**, 1659). — Gelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 180°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Derivat eines Pikolins ungewisser Constitution. α'- (oder β')-**Methyl-γ-Oxy-α-Pyridon** $C_6H_7O_2N$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3.C-NH.CO}{CH.CH_2.CO}$ bezw. $\genfrac{}{}{0pt}{}{HC.NH.CO}{CH_3.C.CH_2.CO}$. *B.* Durch Erhitzen seiner γ-Carbonsäure (S. 121 sub Nr. 1a[#]) über den Schmelzpunkt (FEIST, *B.* **35**, 1555). — Sublimirt in eisblumenartigen Flittern und Nädelchen. Schmelzp.: 201—202°. Ziemlich löslich in Wasser, leichter in Soda. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Reducirt Sodapermanganat und ammoniakalische Silberlösung momentan. $FeCl_3$ färbt die alkoholische und wässerige Lösung intensiv blau bezw. bei starker Verdünnung grün; auf Zusatz von Soda schlägt die Färbung in rosa um.

3. *Basen C_7H_9N (*S. 127—133*).

1. *α-*Lutidin* $(CH_3)_2C_5H_3N$ (*S. 127*). — $2C_7H_9N + ZnCl_2$ (TOMBECK, *A. ch.* [7] **21**, 449). — $2C_7H_9N + CdCl_2$. Nadeln (T.). — $2C_7H_9N + CuCl_2 + 2H_2O$. Hellblaue Krystalle. Löslich in Alkohol, welcher Lutidin enthält unter Bildung der Verbindung $4C_7H_9N + CuCl_2 + 2H_2O$ (T., *A. ch.* [7] **22**, 133). — $2C_7H_9N + ZnBr_2$. Krystalle (T. *A. ch.* [7] **21** [illegible]). — $2C_7H_9N + CdBr_2$. Nadeln (T.). — $5C_7H_9N + AgBr$. Nadeln (T.). — $2C_7H_9N + ZnJ_2$. Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser. Wird von siedendem Wasser nicht zersetzt (T.). — $2C_7H_9N + CdJ_2$. Krystalle (T.). — $5C_7H_9N + AgJ$. Nadeln (T.). — $4C_7H_9N + Cu(NO_3)_2 + 6H_2O$. Dunkelblaue Krystalle. (T., *A. ch.* [7] **22**, 136). — $C_7H_9N + CuSO_4$. Verliert bei schwachem Erhitzen Lutidin (T.). — $2C_7H_9N + CuSO_4 + H_2O$. Himmelblaue Krystalle. Löslich in kaltem Wasser (T.). — Verbindung mit Kupferoxalat $2C_7H_9N + CuC_2O_4 + 2H_2O$. Tafeln. Löslich in siedendem Wasser (T.). — Verbindung mit Silbercyanid $8C_7H_9N + AgCN$ (T., *A. ch.* [7] **21**, 454).

3. *2,4-*Dimethylpyridin* $(CH_3)_2C_5H_3N$ (*S. 127—129*). *V.* Im schottischen Schieferöl (GARRETT, SMYTHE, *Soc.* **81**, 452). — Kp: 159—159,5. D^{14}: 0,9380. — $C_7H_9N.HCl.2HgCl_2$. Nadeln Schmelzp.: 127°. — $*(C_7H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Krystalle, die an der Luft trübe werden. Schmelzp.: 216° bei langsamem, 223° bei schnellem Erhitzen (unter Zersetzung). — $*C_7H_9N.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 94° (ohne Zersetzung).

*6-Chlor-2,4-Dimethylpyridin $C_7H_8NCl = (CH_3)_2C_5H_2ClN$ (*S. 128*). Giebt bei Oxydation mit Permanganat zwei isomere Chlor-Methylpyridincarbonsäuren (ASTON, COLLIE, *Soc.* **71**, 653).

*Verbindungen C_7H_9ON (*S. 128—129*). b) *6-Pseudolutidostyril, Lutidon $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH.C(CH_3):CH}{CH_3.C—NH—CO}$ (*S 128—129*). *B.* Aus Acetessigester durch Erhitzen mit NH_3 im Einschlussrohre auf 150° (MOIR, *Soc.* **81**, 116). Durch Erhitzen der 6-Oxy-2,4-Dimethylpyridincarbonsäure(5) auf 260°, oder ihres Aethylesters, sowie ihres Amids (S. 115) mit 20%iger Salzsäure (KNOEVENAGEL, CREMER, *B* **35**, 2395).

S. 128, Z. 27—26 v. u. streiche den Passus: „Entsteht auch .... B. **20**, *446)*".

*3,4-Dibrompseudolutidostyril $C_7H_7ONBr_2$ (*S. 129, Z. 27 v. o.*). Schmelzp.: 258° [illegible] (M., *Soc.* **81**, 103).

Nitrooxylutidin $C_7H_8O_3N_2 = (CH_3)_2C_5H(NO_2)(OH)N$. a) 3-Nitropseudolutidostyril. *B.* Aus der 3-Nitro-6-Oxy-2,4-Dimethylpyridincarbonsäure(5) (S. 116) durch Erhitzen auf 260° (M., *Soc.* **81**, 116). — Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 260° (corr.). Ziemlich löslich in Wasser. Die Lösung giebt nach der Reduction eine röthlichbraune Färbung mit Eisenchlorid

b) 5-Nitropseudolutidostyril. *B.* Durch Nitrirung von Pseudolutidostyril (S. 101) mit Salpeterschwefelsäure (COLLIE, TICKLE, *Soc.* **73**, 231; vgl. M., *Soc.* **81**, 104). Aus 5-Nitro-6-Oxy-2,4-Dimethylpyridincarbonsäure(3) (S. 115) durch CO_2-Abspaltung beim Schmelzen (C., T.). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 254° (corr.) (M.). Mit Wasserdampf nicht flüchtig.

3) ***2,6-Dimethylpyridin*** $(CH_3)_2C_5H_3N$ (*S. 129—131*). *V.* Im schottischen Schieferöl (GARRETT, SMYTHE, *Soc.* **81**, 454). — Isolirung aus technischem β-Pikolin: MARCUSE, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2526. — Kp_{743}: 142¼—142¾° (M., W.). Kp_{760}: 142,5° (G., S.). Dielektricitätsconstante: R. LADENBURG, *Z. El. Ch.* **7**, 816. Liefert beim längeren Erhitzen mit Na auf 180—200°, neben anderen Producten, α,α,α′α′-Tetramethyl-γ Dipyridyl (Spl. zu Bd. IV, S. 983) (HUTH, *B.* **31**, 2280). Bei der Reduction mit Na + Alkohol entstehen Lupetidin und Isolupetidin (S. 27) (M., W.). — *$C_7H_9N.HCl.HgCl_2$. Schmelzp.: 191,5° (M., W.). — $C_7H_9N.HCl.3HgCl_2$. Farblose Platten. Schmelzp.: 160—161° (G., S.). — *$(C_7H_9N)_2H_2PtCl_6$. Schmelzp.: 210° (unter Zersetzung) (G., S.). — *Golddoppelsalz. Schmelzp. des lufttrocknen Salzes: 79—81°, des bei 80° getrockneten Salzes: 122—123° (MICHAELIS, v. AREND, *B.* **34**, 2286). — Bromhydrat. Luftbeständige Krystalle. Schmelzp.: 210° (M., W.).

***Chlorlutidin** $C_7H_8NCl = (CH_3)_2C_5H_2ClN$ (*S. 129—130*). a) *4-Chlorlutidin (*S. 129—130*). *B.* Durch Erhitzen der 2,6-Dimethyl-4-Chlorpyridincarbonsäure(3) (S. 113) auf 175° (MICHAELIS, HANISCH, *B.* **35**, 3159). — *Platinsalz. Zersetzt sich bei 238—239°, ohne zu schmelzen (BOCCHI, *G.* **30** I, 94). — Golddoppelsalz. Schmelzp.: 154—155°. — *Pikrat. Schmelzp.: 166—167°.

b) 3-Chlorlutidin, 3-Chlor-2,6-Dimethylpyridin. *B.* Zu einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat fügt man 2,5-Dimethylpyrrol (S. 69) und allmählich mittels eines Scheidetrichters Chloroform (B., *G.* **30** I, 90). — Farblose Flüssigkeit. Löslich in Wasser. — Platindoppelsalz. Nadeln. Schmelzp.: 212°. — Golddoppelsalz. Nadeln. Schmelzp.: 131°. — Pikrat $C_{13}H_{11}O_7N_4Cl$. Aus Wasser Nadeln. Schmelzp.: 150—151°.

3-Brom-2,6-Dimethylpyridin $C_7H_8NBr = (CH_3)_2C_5H_2BrN$. *B.* Durch Einwirkung von Bromoform auf 2,5-Dimethylpyrrol (S. 69) bei Gegenwart von Natriumäthylat (BOCCHI, *G.* **30** I, 92). — Liefert bei der Reduction 2,6-Dimethylpyridin. Pikrat $C_{13}H_{11}O_7N_4Br$. Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 148°.

2,6-Dimethylpyridinsulfonsäure(4) $C_7H_9O_3NS = (CH_3)_2C_5H_2(SO_3H)N$. *B.* Durch Einwirkung von H_2O_2 auf α,α′-Lutidyl-γ-Mercaptan (s. u.) in alkalischer Lösung (MARCKWALD, KLEMM, TRABERT, *B.* **33**, 1566). — Krystalle aus Alkohol. Schmilzt noch nicht bei 300°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Aceton. — $Ba(C_7H_8O_3NS)_2$. Kryställchen (aus wenig Wasser + Alkohol). — $Ag.C_7H_8O_3NS$. Nadeln aus Wasser. Schwer löslich in Alkohol.

***Oxylutidin** C_7H_9ON (*S. 130—131*). b) *γ-Lutidon, 2,6-Dimethylpyridon $CO\!<\!\begin{matrix}CH:C(CH_3)\\CH:C(CH_3)\end{matrix}\!>\!NH$ (*S. 130—131*). *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von 2,6-Dimethyl-4-Chlorpyridincarbonsäure(3)-Aethylester (S. 113) mit conc. Salzsäure im Rohre auf 150° (MICHAELIS, HANISCH, *B.* **35**, 3158). — Liefert mit essigsaurem Phenylhydrazin ein Hydrazon (Spl. zu Bd. IV, S. 799). Mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht nicht das Oxim, sondern eine stickstoffärmere Verbindung (PETRENKO-KRITSCHENKO, MOSSESCHWILI, *J. pr.* [2] **64**, 496). — Anomale Salze (P.-K., STAMOOLI, *Ж.* **34**, 706; *C.* **1903** I, 167): $(C_7H_9ON)_2HCl$. Schmelzpunkt: 277°. — $(C_7H_9ON)_2HBr$. Schmelzp.: 250°. — $(C_7H_9ON)_2HJ$. Schmelzp.: 235°. — $(C_7H_9ON)_2HJ.J_2$. Schmelzp.: 165°. — Nitrat $C_7H_9ON.HNO_3$. Leicht löslich (HALL, COLLIE, *Soc.* **73**, 237).

***N-Methyl-γ-Lutidon** $C_8H_{11}ON = HC\!<\!\begin{matrix}CO\text{ — — }CH\\C(CH_3).N(CH_3)\end{matrix}\!>\!C.CH_3$ (*S. 130, Z. 14 v. u.*). *B.* Durch Erhitzen von γ-Lutidon (s. o.) mit CH_3J und Kali (M., H., *B.* **35**, 3158). — Schmilzt wasserhaltig bei 111°, wasserfrei bei 245°.

3-Nitro-4-Oxy-2,6-Dimethylpyridin, Nitrolutidon $C_7H_8O_3N_2$. *B.* Aus Lutidon (s. o.) durch Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure (H., C., *Soc.* **73**, 238). — Schwach gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 290—300° (unter Zersetzung). Ziemlich löslich in kaltem Wasser. Giebt gelbe Salze.

***α,α′-Lutidyl-γ-Mercaptan, Thiolutidon** C_7H_9NS =

SH (Ring) H_3C CH_3 N bezw. S (Ring) H_3C CH_3 NH

(*S. 131*). *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von 4-Chlorlutidin (s. o.) mit 20%iger, alkoholischer KSH-Lösung auf 100° (MARCKWALD, KLEMM, TRABERT, *B.* **33**, 1560). — Bräunlichgelbe Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 224°. Leicht löslich in heissem Wasser, ziemlich in heissem Alkohol, kaum in Aether, in Wasser mit gelber Farbe, in Säuren und

Alkalien farblos löslich. — $C_7H_9NS.HCl$. Krystalle. Schmelzp.: gegen 258°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_9NS.HgCl_2$. Kryställchen. Zersetzt sich gegen 230°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_7H_9NS.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 179°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

α,α'-Lutidyl-γ-Methylsulfid $C_8H_{11}NS = (CH_3)_2C_5H_2(S.CH_3)N$. *B.* Das Jodhydrat entsteht durch Schütteln einer alkoholischen α,α'-Lutidyl-γ-Mercaptan-Lösung (S. 102) mit CH_3J (M., K., T., *B.* **33**, 1561). — Krystalle. Schmelzp.: 51°. Kp: 233°. Schwer löslich in Wasser, sonst leicht löslich. — $(C_8H_{11}NS)_2H_2PtCl_6$. Kryställchen. Schmelzpunkt: 245° (unter Zersetzung). — $C_8H_{11}NS.HJ$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt: 224—225° (unter Bräunung). Leicht löslich in Chloroform, heissem Wasser und Alkohol, kaum in Aether. — Dichromat $(C_8H_{11}NS)_2H_2Cr_2O_7$. Rothbraune Kryställchen. Schmelzp.: 160° (unter Zersetzung). — Pikrat $C_8H_{11}NS.C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 169°. Schwer löslich. — Hydrat $C_8H_{11}NS + 3H_2O$. *B.* Durch Zersetzen des Jodhydrats (s. o.) mit Alkali. Gelbliches Oel. Wird von festem Aetzkali bei 100° entwässert.

α,α'-Lutidyl-γ-Methylsulfon $C_8H_{11}O_2NS = (CH_3)_2C_5H_2(SO_2.CH_3)N$. *B.* Durch Oxydation des α,α'-Lutidyl-γ-Methylsulfids (s. o.) mit $KMnO_4$ in Essigsäure (M., K., T., *B.* **33**, 1562). — Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser. — $(C_8H_{11}O_2NS)_2H_2PtCl_6$. Orangefarbener, krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 226° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Dichromat $(C_8H_{11}O_2NS)_2H_2Cr_2O_7$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 119° (unter Zersetzung). — Pikrat $C_8H_{11}O_2NS.C_6H_3O_7N_3$. Kryställchen. Schmelzp.: 221° (unter Zersetzung).

α,α'-Lutidyl-γ-Acetonylsulfid $C_{10}H_{13}ONS = (CH_3)_2C_5H_2(S.CH_2.CO.CH_3)N$. *B.* Durch Erwärmen des α,α'-Lutidyl-γ-Mercaptans (S. 102) mit Chloraceton in Alkohol (M., K., T., *B.* **33**, 1563). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 83—84°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Wasser, Aether und kaltem Ligroïn. — $C_{10}H_{13}ONS.HCl$. Krystalle. Schmelzp.: 225° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol. — $(C_{10}H_{13}ONS)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Orangerothe Kryställchen, die bei 100° zu einer purpurrothen Flüssigkeit schmelzen. Schmelzp. des wasserfreien Salzes: 126—127°. — Pikrat $C_{10}H_{13}ONS.C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 181—182°.

Oxim $C_{10}H_{14}ON_2S = (CH_3)_2C_5H_2[S.CH_2.C(:N.OH).CH_3]N$. Krystalle. Schmelzp.: 122° bis 123°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser und Benzol (M., K., T., *B.* **33**, 1563).

α,α'-Lutidyl-γ-Sulfid $C_{14}H_{16}N_2S = S[(CH_3)_2C_5H_2N]_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Lutidylmercaptans (S. 102) durch 5-stdg. Erhitzen mit 4-Chlorlutidin (S. 102) in Alkohol auf 100° (M., K., T., *B.* **33**, 1564). Aus 4-Chlorlutidin und Kaliumsulfid (M., K., T.). — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 82—83°. Schwer löslich in kaltem Ligroïn, sonst leicht löslich. — $C_{14}H_{16}N_2S.H_2PtCl_6$. Orangefarbige Nädelchen. Schmelzp.: 268°. — Dichromat. Purpurrothe Krystalle. Zersetzt sich bei 180° (unter Feuererscheinung). — Pikrat $C_{14}H_{16}N_2S.2C_6H_3O_7N_3$. Schwefelgelbe Krystalle. Schmelzp.: 206—207°.

Di-α,α'-lutidyl-γ-Sulfon $C_{14}H_{16}O_2N_2S = SO_2[(CH_3)_2C_5H_2N]_2$. *B.* Durch Oxydation des α,α'-Lutidyl-γ-Sulfids (s. o.) mit verdünnter Salpetersäure (M., K., T., *B.* **33**, 1564). — Nadeln. Schmelzp.: 114°. Ziemlich löslich in heissem Wasser, sonst leicht löslich. — $C_{14}H_{16}O_2N_2S.H_2PtCl_6$. Orangefarbige Kryställchen. Schmelzp.: 262° (unter Zersetzung). — $C_{14}H_{16}O_2N_2S.2HNO_3$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: gegen 175° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser. — Dichromat $C_{14}H_{16}O_2N_2S.H_2Cr_2O_7$. Orangefarbige Kryställchen. Schmelzp.: 155° (unter stürmischer Zersetzung). — Monopikrat $C_{14}H_{16}O_2N_2S.C_6H_3O_7N_3$. *B.* In Alkohol. Nadeln. Schmelzp.: 193—194°. — Dipikrat $C_{14}H_{16}O_2N_2S.2C_6H_3O_7N_3$. *B.* Durch Eingiessen der essigsauren Lösung des Sulfons in wässerige Pikrinsäurelösung. Krystalle. Schmelzp.: 185° (unter Zersetzung).

α,α'-Lutidyl-γ-Disulfid $C_{14}H_{16}N_2S_2 = [NC_5H_2(CH_3)_2.S—]_2$. *B.* Durch Einwirkung von Jod auf eine alkalische Lösung des α,α'-Lutidyl-γ-Mercaptans (S. 102) (M., K., T., *B.* **33**, 1565). — Schmelzp.: 57°. Kaum löslich in Wasser, mässig löslich in Ligroïn, sonst leicht löslich. — $C_{14}H_{16}N_2S_2.H_2PtCl_6$. Krystalle. Zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen. — $C_{14}H_{16}N_2S_2.H_2Cr_2O_7$. Rothgelbe Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 250°, ohne zu schmelzen. — Pikrat $C_{14}H_{16}N_2S_2.2C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Krystalle. Schmelzp.: 184° (unter Zersetzung).

4) ***2,5-Dimethylpyridin*** $(CH_3)_2C_5H_3N$ (*S. 131*). *V.* Im schottischen Schieferöl (GARRETT, SMYTHE, *Soc.* **81**, 453). In englischen Steinkohlentheeren (AHRENS, GORKOW, *C.* **1903 I**, 1084). — *B.* Durch Destillation von 6-Oxy-2,5-Dimethylpyridin (S. 104) mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome (ERRERA, *B* **34**, 3698). — Oel. Kp: 159—160° (corr.) (E.; A., Go.); 154—155° (GA., S.). Leicht löslich in kaltem, weniger in warmem Wasser. Mischbar mit Alkohol und Aether. Mit Wasserdämpfen flüchtig. — Chlorhydrat. Sehr

leicht löslich in Alkohol und Aether (E.). — $C_7H_9N.HCl.6HgCl_2$. Prismen. Schmelzp.: 197° (E.); 163° (GA., S.); 162—164° (A., Go.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Salzsäure. — $2C_7H_9N.HCl.5HgCl_2$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Salzsäure. Wandelt sich beim Lösen in warmer Sublimatlösung in das Salz $C_7H_9N.HCl.6HgCl_2$ (s. o.) um. — $(C_7H_9N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Orangerothe Krystalle. Schmilzt bei 192—194° unter Aufschäumen (A., Go.); schmilzt wasserfrei bei 238° unter Zersetzung (GA., S.). — $C_7H_9N.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 156—157° (ohne Zersetzung). — **Pikrat** $C_7H_9N.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 165,5° (E.); 151—152° (GA., S.); 156—157° (A., Go.). Schwer löslich in Alkohol.

6-Oxy-2,5-Dimethylpyridin $C_7H_9ON = NC_5H_2(OH)(CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt 6-Oxy-2,5-Dimethylpyridincarbonsäure(3) (S. 116) oder deren Aethylester mit Salzsäure auf 150° (ERRERA, *B.* **34**, 3698). — Monokline (LA VALLE) Krystalle mit $^1/_2 H_2O$. Schmelzp.: 188° bis 189°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — **Chlorhydrat.** Zerfliessliche Krystalle. Leicht löslich in Alkohol. — $K.C_7H_8ON + 5^1/_2 H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

3-Brom-6-Oxy-2,5-Dimethylpyridin $C_7H_8ONBr = NC_5HBr(OH)(CH_3)_2$. *B.* Aus 6-Oxy-2,5-Dimethylpyridin (s. o.) und Brom in essigsaurer Lösung (E., *B.* **34**, 3698). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 218—219°.

5) ****3,5-Dimethylpyridin*** $(CH_3)_2C_5H_3N$ (*S. 131*). *V.* In englischen Steinkohlentheeren (AHRENS, GORKOW, *C.* **1903** I, 1034).

6) ****2-Aethylpyridin*** $C_2H_5.C_5H_4N$ (*S. 131*). *B.* Beim 10-stdg. Erhitzen von Pyridin mit Aethylenjodid (Hptw. Bd. I, S. 190—191) und Alkohol auf 310—320°, neben 4-Aethylpyridin (s. u.) (A. LADENBURG, *B.* **32**, 44). — *Darst.* Durch 25-stdg. Kochen von α-Pikolylalkin (s. u.) mit $^1/_3$ Thl. rothem Phosphor und 17 Thln. Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°), Abfiltriren des entstandenen (unreinen) Jodoäthylpyridins, $C_5H_4N.CH_2.CH_2.J$, vom Rest des Phosphors und Reduciren durch Eintragen von Zinkstaub in das Filtrat. Ausbeute: 12 g Base aus 45 g α-Pikolylalkin (KÖNIGS, HAPPE, *B.* **35**, 1345). — Kp: 148,65° (corr.). D^{17}: 0,9371 (L.). Dielektricitätsconstante: R. LADENBURG, *Z. El. Ch.* **7**, 816. — $C_7H_9N.HCl.2HgCl_2$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 103—106° (L.). — $^*(C_7H_9N.HCl)_2PtCl_4$. Schmilzt bei 165—167° unter Aufschäumen (A. L.).

***Oxyäthylpyridin** C_7H_9ON (*S. 131*). a) ***2²-Oxy-2-Aethylpyridin, α-Pikolylalkin** $HO.CH_2.CH_2.C_5H_4N$ (*S. 131*). Wird bei der Destillation unter normalem Druck oder durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure auf 160—170° in Wasser und Vinylpyridin (S. 138) zersetzt (A. LADENBURG, *A.* **301**, 125). Bei der Reduction mit Natrium in Alkohol entsteht neben Pipekolylalkin (S. 25) Aethylpiperidin (S. 24) (LIPP, *B.* **33**, 3513). Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor Jodoäthylpyridin, neben etwas 2-Aethylpyridin (vgl. oben) (KÖNIGS, HAPPE, *B.* **35**, 1345). — $^*(C_7H_9ON.HCl)_2PtCl_4$. Rothgelbe Täfelchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 173° (K., H.); 175° (A. L.). Sehr leicht löslich in heissem Wasser. — $C_7H_9ON.HCl.AuCl_3$. Nadeln oder Blättchen. Schmelzpunkt: 204°. Leicht löslich in heissem Wasser (A. L.). — **Pikrat.** Schmelzp.: 120—121°.

Chlormethylat des α-Pikolylalkins $C_7H_9ON.CH_3Cl$. *B.* Aus dem Jodmethyladditionsproduct mittels AgCl (A. L., *A.* **301**, 126). — Giebt mit $PtCl_4$ neben einem Vinylpyridinchlormethylat-Platinsalz (S. 138) das **Platinsalz** $(C_7H_9ON.CH_3Cl)_2PtCl_4$ (Schmelzpunkt: 202°, leicht löslich).

***Benzoylderivat, Benzoylpikolylalkeïn** $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5.CO.O.CH_2.CH_2.C_5H_4N$ (*S. 131*). *B.* Durch Erwärmen (Wasserbad) einer wässerigen Lösung von Pikolylalkin (s. o.) mit Benzoësäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 725) (A. L., *A.* **301**, 127). — Oel. Löslich in Aether, leicht löslich in verdünnter Salzsäure.

b) **2¹-Oxy-2-Aethylpyridin, Methyl-α-Pyridylcarbinol** $CH_3.CH(OH).C_5H_4N$. *B.* Man lässt Methyl-α-Pyridylketon (S. 133) 8 Tage mit HCN stehen, löst nach dem Verdunsten der Blausäure den Rückstand in conc. Salzsäure, sättigt mit HCl, verdampft nach 8 Tagen zur Trockne und extrahirt mit absolutem Alkohol (PINNER, *B.* **34**, 4241). — Farblose Prismen von unsicherem Schmelzpunkt. Leicht oxydirbar. Reducirt FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte. — $C_7H_9ON.HCl$. Schmelzp.: 205°. — $(C_7H_9ON.HCl)_2PtCl_4 + 1^1/_2 H_2O$. Prismen. Schmelzp.: 218°.

7) ****3-Aethylpyridin*** $C_2H_5.C_5H_4N$ (*S. 131—132*). *B.* Aus β-Aethylpiperidinchlorhydrat (S. 26) durch Destillation mit dem vierfachen Gewichte Zinkstaub und wenigen Tropfen Wasser (LADENBURG, *A.* **301**, 151). — Kp_{769}: 162—165°. D^0: 0,9539. — $^*C_7H_9N.HCl + 2HgCl_2$. Schmelzp.: 132,5°. — $^*(C_7H_9N.HCl)_2PtCl_4$. Schmelzp.: 196°.

9) ****4-Aethylpyridin*** $C_2H_5.C_5H_4N$ (*S. 132—133*). *B.* Durch Destilliren seiner 3-Carbonsäure (S. 113) mit Kalk (GABRIEL, COLMAN, *B.* **35**, 1365). Beim 10-stdg. Erhitzen von

Pyridin mit Aethylenjodid und Alkohol auf 310—320°, neben 2-Aethylpyridin (S. 104) (LADENBURG *B.* **32**, 45). — D°: 0,9557. D[20]: 0,9417 (L.). — *$C_7H_9N.HCl.2HgCl_2$. Blätter. Schmelzp.: 150—152°. — *$(C_7H_9N.HCl)_2PtCl_4$. Blätter oder undeutliche Prismen (aus wenig Salzsäure). Schmelzp.: 213° (L.). — *$C_7H_9N.HCl.AuCl_3$. Prismen aus Salzsäure. Schmelzp.: 145° (L.); 147—148° (G., C.). Sehr wenig löslich in heissem Wasser. — *Pikrat. Schmelzp.: 168° (G., C.).

11) ***Base*** C_7H_9N (vielleicht 2,6-Dimethylpyridin; vgl. S. 102). *B.* Bei Einwirkung von P_2O_5 auf 1-Methylcyclohexanoxim(3) (Spl. Bd. I, S. 553) (neben anderen Verbindungen) (WALLACH, *A.* **309**, 12). — Kp: 148—156°. — Platinsalz. Schmelzp.: 197—198°. — Goldsalz. Schmelzp.: 127—128°. — Pikrat ($C_7H_9N.C_6H_3O_7N_3$). Schmelzpunkt: 163°.

4. *Basen $C_8H_{11}N$ (*S. 133—137*).

1) ***2-Propylpyridin, Conyrin*** $C_3H_7.C_5H_4N$ (*S. 133—134*). Dielektricitätsconstante: R. LADENBURG, *Z. El. Ch.* **7**, 816.

*Oxypropylpyridin $C_8H_{11}ON = HO.C_3H_6.C_5H_4N$ (*S. 133*). b) *α-Pikolylmethylalkin, 2²-Oxy-2-Propylpyridin $NC_5H_4.CH_2.CH(OH).CH_3$ (*S. 133*). *B.* Durch Erhitzen (150°, 8—10 Stunden) von α-Pikolin (14 g) (S. 97) mit 50%iger wässeriger Acetaldehydlösung (20 g) (LADENBURG, *A.* **301**, 143, 144). — Schmelzp.: 32°. Kp[20]: 123—125°. Wird von Natrium und Alkohol zu α-Pipekolylmethylalkin reducirt.

c) *α-Lutidylalkin, 2³-Oxy-2-Propylpyridin $NC_5H_4.CH_2.CH_2.CH_2.OH$ (*S. 133*). *Der Artikel des Hptw. ist zu streichen und durch folgenden zu ersetzen.* *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen auf 140° von α-Pikolin (S. 97) mit Glykolchlorhydrin (ALEXANDER, *B.* **23**, 2714). — $(C_8H_{11}ON.HCl)_2PtCl_4$. Gelbrothe Krystalle. Schmelzp.: 200° (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem Wasser. — $C_8H_{11}ON.HCl.AuCl_3$. Krystalle. Schmelzp.: 99—100°. Leicht löslich in heissem Wasser.

*2³,2³,2³-Trichlor-2²-Oxy-2-Propylpyridin $C_8H_8ONCl_3 = NC_5H_4.CH_2.CH(OH).CCl_3$ (*S. 133*, *Z. 4 v. u.*). *B.* {. . . . (EINHORN, *A.* **265**, 210}; vgl. BÖHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 42987; *Frdl.* I, 194). — $C_8H_8ONCl_3.5HgCl_2$. Schmelzp.: 148—149°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser (FEIST, *Ar.* **240**, 183). — $(C_8H_8ONCl_3.HCl)_2PtCl_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Braunrothe Säulen (F.). — $C_8H_8ONCl_3.HCl.AuCl_3$. Prismen. Schmelzp.: 152° (F.). — Pikrat $C_8H_8ONCl_3.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 167° (F.).

3) ***2-Isopropylpyridin*** $(CH_3)_2CH.C_5H_4N$ (*S. 134*). *B.* Durch längeres Kochen von α-Lutidylalkin (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure + rothem Phosphor und Eintragen von Zinkstaub in das eisgekühlte Filtrat (KÖNIGS, HAPPE, *B.* **35**, 1346). — Dielektricitätsconstante: R. LADENBURG, *Z. El. Ch.* **7**, 816. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Nadeln. Schmelzp.: 95°. — *$(C_8H_{11}N)_2H_2PtCl_6$. Schmelzp.: 170° (unter Zersetzung). — *Goldsalz. Schmelzp.: 91—92°. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

2²-Oxy-2-Methoäthylpyridin, ω-Oxy-α-Isopropylpyridin, α-Lutidylalkin $C_8H_{11}ON = NC_5H_4.CH(CH_3).CH_2.OH$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen auf 160° von 1 Mol. 2-Aethylpyridin (S. 104) mit 1 Mol. Formaldehyd mit Wasser (LADENBURG, ADAM, *B.* **34**, 1673). Ausbeute: 3 g Lutidylalkin aus 12 g Aethylpyridin, von welchem 6 g zurückerhalten werden (KÖNIGS, HAPPE, *B.* **35**, 1346). — Flüssig. Kp[17]: 128—131°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Wird von Natrium und Alkohol zu ω-Oxy-α-Isopropylpiperidin reducirt (L., A.). Wird durch längeres Kochen mit Jodwasserstoffsäure + rothem Phosphor und Eintragen von Zinkstaub in das Filtrat zu 2-Isopropylpyridin reducirt (K., H.). — $(C_8H_{11}ON.HCl)_2PtCl_4$. Sehr leicht löslich in Wasser, mässig in Methyl-, kaum in Aethyl-Alkohol. Schmelzp.: 142° (L., A.). — Goldsalz. Schmelzpunkt: 83° (K., H.); 71° (L., A.). — Pikrat. Nadeln. Schmelzp: 120—122°.

ω,ω'-Dioxy-α-Isopropylpyridin, ω,ω-Dimethylol-α-Pikolin $C_8H_{11}O_2N = NC_5H_4.CH(CH_2.OH)_2$. *B.* Neben viel α-Pikolylalkin (S. 104), durch Erhitzen von α-Pikolin (S. 97) mit 40%iger Formaldehydlösung auf 130—135° und Verwandeln der Basen in die Pikrate; das leicht lösliche Salz des Dimethylol-α-Pikolins findet sich in den Mutterlaugen vom α-Pikolylalkinpikrat (K., H., *B.* **35**, 1347). — Oel. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Chloroform, schwer in Aether. — $(C_8H_{11}O_2N)_2H_2PtCl_6$. Nädelchen. Schmelzp.: 144—145° (unter Dunkelfärbung). Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat. Schmelzp.: 108—110°. Leicht löslich.

8) ****α-Collidin, 2-Methyl-4-Aethylpyridin(?)*** $(CH_3)(C_2H_5)C_5H_3N$ (*S. 134*). *Vgl. auch Nr. 20. S. 106.* — $3C_8H_{11}N + AgJ$. Gelbe Nadeln. Verliert an der Luft allmählich Collidin. Beim Kochen mit Collidin entsteht die Verbindung $5C_8H_{11}N + AgJ$ (weisse Nadeln) (TOMBECK, *A. ch.* [illegible]).

7) *** ***2-Methyl-5-Aethylpyridin*** $(CH_3)(C_2H_5)C_5H_3N$ (*S. 134—135*). Dielektricitätsconstante: R. Ladenburg, *Z. El. Ch.* **7**, 816.

9) *** ***β-Collidin, 4-Methyl-3-Aethylpyridin*** $(CH_3)(C_2H_5)C_5H_3N$ (*S. 135—136*). *Die im Hptw. gegebene Stellungsbezeichnung ist irrthümlich.* Reinigung: Koenigs, *B.* **35**, 1351. — Liefert beim Erhitzen mit Formaldehydlösung γ-Methylolmethyl- und γ-Dimethylolmethyl-β-Aethylpyridin (S. 107).

11) *** ***2,4,6-Trimethylpyridin*** $(CH_3)_3C_5H_2N$ (*S. 136—137*). *V.* Im schottischen Schieferöl (Garrett, Smythe, *Soc.* **81**, 455). — Kp_{744}: 169,5—170° Kp_{764}: 170,5°. D^{20}: 0,917. Gegenseitige Löslichkeit von β-Collidin und Wasser: Rothmund, *Ph. Ch.* **26**, 462. Leitfähigkeit: Goldschmidt, Salcher, *Ph. Ch* **29**, 118. Dielektricitätsconstante: R. Ladenburg, *Z. El. Ch.* **7**, 816.

*** Chloroplatinat (*S. 136*). Orangerothe Krystalle. Schmilzt bei 223—224° unter Zersetzung (G., S.).

S. 137, Z. 12 und 14 v. o. statt: „$C_{10}H_9NO_2$" *lies:* „$C_{11}H_{10}NO_2$".

16) *** ***Base*** $C_8H_{11}N$ von Nencki aus Leim (*S. 137*). Ist ***ω-Aminoäthylbenzol*** (Spl. Bd. II, S. 307) (Spiro, *B. Ph. P.* **1**, 349).

17) *** ***Base*** $C_8H_{11}N$ aus dem Fleische des Tintenfisches (*S. 137*). ***Pyridinptomaïn.*** Giebt bei Einwirkung von H_2O_2 eine Verbindung $C_8H_{11}ON$ (s. u.) (de Coninck, *C. r.* **126**, 651).

Verbindung $C_8H_{11}ON = C_8H_{10}(OH)N$. *B.* Bei Einwirkung von H_2O_2 auf Pyridinptomaïn unter Lichtabschluss (de C., *C. r.* **126**, 651). — Weisses Pulver. Schmelzp.: 250—260°. Schwer löslich in warmem, unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Geht bei Einwirkung von Zinkstaub in das Ausgangsmaterial zurück. — $C_8H_{11}ON.HCl$. Weisses, etwas zerfliessliches Salz. Löslich in Wasser. Wird durch siedendes Wasser zersetzt. — $(C_8H_{11}ON.HCl)_2.3HgCl_2$ (de C., *C. r.* **129**, 109). — $(C_8H_{11}ON.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Blättchen, die sich durch kaltes Wasser nicht, durch siedendes Wasser vollkommen zersetzen. Schmilzt wasserfrei bei 210°. — $C_8H_{11}ON.HCl.AuCl_3$. Hellgelber Niederschlag. Ziemlich löslich in Wasser. — $C_8H_{11}ON.HBr$. Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

18) ***2-Aethyl-4-Methylpyridin*** $(CH_3)(C_2H_5)C_5H_3N$. **2¹-Oxy-2-Aethyl-4-Methylpyridin, α,γ-Lutidylalkin** $C_8H_{11}ON = (CH_3)(HO.CH_2.CH_2)C_5H_3N$. *B.* Durch 10—12-stdg. Erhitzen von 10 g 2,4-Dimethylpyridin (S. 101) mit der molekularen Menge 40%iger Formaldehydlösung auf 135—140° (Engels, *B.* **33**, 1087). — Flüssig. Kp_{14}: 130—132°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform und CS_2. Riecht durchdringend. — $(C_8H_{11}ON.HCl)_2PtCl_4$. Täfelchen (aus Wasser + etwas Alkohol). — $C_8H_{11}ON.HCl.AuCl_3$. Nädelchen (aus sehr verdünnter Salzsäure).

19) ***2,3,4-Trimethylpyridin*** $(CH_3)_3C_5H_2N$. *B.* Durch Destillation des 6-Oxy-2,3,4-Trimethylpyridincarbonsäure(5)-Nitrils (S. 116—117) mit der 18—20-fachen Menge Zinkpulver im H-Strom bei dunkler Rothgluth (Guareschi, *C.* **1900** I, 1161). — Farblose Flüssigkeit von scharfem Pyridingeruch. Kp: 185—188°. D^{15}: 0,9127. Löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die gesättigte wässerige Lösung trübt sich schon bei der geringsten Erwärmung. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ α-Carbocinchomeronsäure (S. 132). — Chlorhydrat. Zerfliessliche weisse Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_8H_{11}N)_2H_2PtCl_6$. Aus Wasser. Prismen. Schmelzp.: 211—212°. — $C_8H_{11}N.HAuCl_4$. Nadeln (aus warmem Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Schmelzp.: gegen 100°.

2,3,4-Trimethyl-6-Oxypyridin $C_8H_{11}ON$ = *B.* Zwischenproduct bei der Reduction von 6-Oxy-2,3,4-Trimethylpyridincarbonsäure(5)-Nitril (S. 116—117) durch glühendes Zinkpulver (Guareschi, *C.* **1900** I, 1161). - Schmelzp.: gegen 50°. Kp: 260—270°.

C.CH₃
H₃C·C ⁄ ＼ CH
H₃C·C ＼ ⁄ CO
NH

20) ***Base*** $C_8H_{11}N$ (α-Collidin?, vgl. S. 105). *B.* Aus Fibrin durch Streptococcen (Emmerling, *B.* **30**, 1863). — $(C_8H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$. — Pikrat $C_8H_{11}N.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzpunkt. 172—173°.

5. *Basen $C_9H_{13}N$ (*S. 137—139*).

S. 138, Z. 11 v. o. statt: „...α-Oxypropan" *lies:* „...β-Oxypropan".

S. 139, Z. 20 v. o. statt: „*Bl.* **31**" *lies:* „*Bl.* **34**".

S. 139, Z. 19 v. u. statt: „2479" *lies:* „1479".

13) ***3,4-Diäthylpyridin*** $(C_2H_5)_2C_5H_3N$. **4¹-Oxy-3,4-Diäthylpyridin, γ-Methylolmethyl-β-Aethylpyridin** $C_9H_{13}ON = NC_5H_3(C_2H_5).CH_2.CH_2.OH$. *B.* Durch 36 stdg. Erhitzen von 10 g 4-Methyl-3-Aethylpyridin (S. 106) mit 6,5 g 40%iger Formaldehydlösung und 6,5 ccm 50%igem Alkohol auf 100°, neben etwas γ-Dimethylolmethyl-β-Aethylpyridin (s. u.) (Koenigs, *B.* **35**, 1355). — Oel. Leicht löslich in Wasser. — Chlorhydrat. Krystalle (aus Alkohol + Aether). Hygroskopisch. — $(C_9H_{13}ON.HCl)_2PtCl_4$. Gelbrothe Prismen. Schmelzp.: 190—192° (unter Zersetzung). — Pikrat. Schmelzp.: 110°.

6. *Basen $C_{10}H_{15}N$ (*S. 139—140*).

S. 139, Z. 6 v. u. statt: „Schmelzp.: 174°" lies: „Schmelzp.: 188°. — $C_{10}H_{19}ONCl_3.HJ$. Prismen. Schmelzp.: 174°"

5) ***3-Aethyl-4-Isopropylpyridin*** $NC_5H_3(C_2H_5).CH(CH_3)_2$. **3-Aethyl-4-ωω-Dioxyisopropylpyridin, γ-Dimethylolmethyl-β-Aethylpyridin** $C_{10}H_{15}O_2N = NC_5H_3(C_2H_5).CH(CH_2.OH)_2$. *B.* Durch 48-stdg. Erhitzen von 6 g 4-Methyl-3-Aethylpyridin (S. 106) mit 18 g 40%iger Formaldehydlösung im Wasserbade (Koenigs, *B.* **35**, 1351). — Krystalle aus Essigester. Schmelzp.: 102—103°. Schmilzt wasserhaltig gegen 58°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Chloroform, Aether und Benzol. Bleibt beim Erhitzen mit Formaldehydlösung unverändert. Wird von $KMnO_4$ in Soda zu Cinchomeronsäure (S. 123), von Chromsäure zu 3-Aethylpyridincarbonsäure(4) (S. 113) oxydirt. — $C_{10}H_{15}O_2N.HCl$. Täfelchen oder Nadeln (aus wenig Alkohol + Aether). Schmelzp.: 122°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $(C_{10}H_{15}O_2N.HCl)_2PtCl_4$. Gelbrothe Kryställchen. Schmelzp.: 170° (unter Zersetzung). Leicht löslich in verdünnter Salzsäure, schwer in Alkohol. — Pikrat. Schmelzp.: 115—116°.

S. 140, Z. 21 v. o. Die Structurformel muss lauten: „$CH_2<\begin{matrix}CH_2\text{——}CH.CH_2.CH(OH).C_4H_3O \\ CH_2.CH_2.NH\end{matrix}$".

8. *Basen $C_{12}H_{19}N$ (*S. 140*).

Camphenmorpholin $C_{12}H_{19}ON$ *und Derivate s. Spl. Bd. III, S. 360.*

9. *Basen $C_{13}H_{21}N$ (*S. 140*).

2) ***α-2-Methylcamphenpyrrolin***

```
H2C———C(CH3)—C———CH2
 |  H3C.C.CH3     |
H2C———CH———C.NH.CH.CH3
```

. *B.* Durch Reduction von α-2-Methylcamphenpyrrol (S. 151) mit Zinkstaub und Eisessig, neben Acetonylisocampher (Duden, Heynsius, *B.* **34**, 3061). — Hellgelbes Oel. Kp: 246—248°. Riecht schwach aromatisch. — Chloroplatinat. Prismen, die sich bei 210° zersetzen. — Pikrat. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 200°.

S. 140, Z. 2 v. u. statt: „1578" lies: „1758".

I. *Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_2N$ der Pyridinbasen (*S. 141—150*).

Diejenigen Pyridincarbonsäuren, welche nicht in beiden α-Stellungen zum Stickstoff substituirt sind, liefern bei der Einwirkung von Alkyljodiden Betaïne bezw. Jodalkylate. Dagegen werden α,α'disubstituirte Pyridincarbonsäuren unter denselben Bedingungen nicht angegriffen; bei der Einwirkung von CH_3J auf ihre Kalium- oder Silber-Salze werden sie in ihre Methylester verwandelt (H. Meyer, *B.* **36**, 617). Vgl. über die Einwirkung von Alkyljodiden ferner: H. M., *M.* **24**, 199).

Die *Skraup'sche Regel (*S. 141, Z. 32—29 v. u.*), wonach α-Carbonsäuren des Pyridins und seiner Homologen rothe oder gelbrothe Eisenoxydulreaction geben, trifft, wie z. B. bei der Trimethylchinolinsäure (S. 127), nicht in allen Fällen zu. Da die Färbungen durch gleichzeitige Anwesenheit von Oxydsalz wesentlich abgeschwächt werden können, so ist an Stelle von $FeSO_4$ Mohr'sches Salz zu empfehlen (Wolff, *A.* **322**, 372 Anm.).

1. *Pyridincarbonsäuren $C_6H_5O_2N = NC_5H_4.CO_2H$ (*S. 141—147*).

1) ****Pikolinsäure, Pyridincarbonsäure(2)*** (*S. 141—143*). *B.* [.... (Weidel, *B.* **12**, 1992]; Mende, *B.* **29**, 2887). — *Darst.* Man lässt zu einer 70—80° warmen Lösung von 170 g $KMnO_4$ in 4 L. Wasser 50 g Handelspikolin eintropfen, erhitzt die Flüssigkeit im Sandbade, bis die rothe Farbe des $KMnO_4$ nahezu verschwunden ist, filtrirt, dampft

das Filtrat auf ein kleines Volumen ein, säuert es mit verdünnter Schwefelsäure an und fällt vorsichtig mit einer conc. $CuSO_4$-Lösung das Cu-Salz aus (CAMPS, *Ar.* **240**, 345); letzteres zerlegt man in salzsaurer Lösung durch H_2S (H. MEYER, *M.* **23**, 488 Anm.). Darst. aus bei 128—134° siedenden Pyridinbasen: PINNER, *B.* **33**, 1226. — Schmelzp.: 137° (C.). — Goldsalz. Strohgelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser. Schmelzp.: 200°. Zersetzt sich bei 204° unter stürmischer Gasentwickelung (H. M., *M.* **23**, 441).

***Aethylester** $C_8H_9O_2N = NC_5H_4.CO_2.C_2H_5$ (*S. 142*). *Darst.* Durch 3-stdg Erhitzen einer Lösung von 20 g Säure in 40 g absolutem Alkohol mit 40 g conc. Schwefelsäure am Rückflusskühler. Ausbeute: 91 % (C., *Ar.* **240**, 347).

Chlorid $C_6H_4ONCl = NC_5H_4.COCl$. *B.* Durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Pikolinsäure (H. M., *M.* **22**, 112). — Nädelchen. Schmelzp.: 220° (uncorr.). Sublimirt ohne Zersetzung. Löst sich in Wasser unter Bildung von Pikolinsäurechlorhydrat (Hptw. Bd. IV, S. 142). Giebt mit Alkoholen die Chlorhydrate der Ester. In den übrigen Lösungsmitteln unlöslich oder nur unter Zersetzung löslich.

***Amid** $C_6H_6ON_2 = NC_5H_4.CO.NH_2$ (*S. 142*). *B.* Durch 12-stdg. Einwirkung von 16 g 30 %igem wässerigem Ammoniak auf 30 g Pikolinsäureäthylester (s. o.) bei gewöhnlicher Temperatur. Ausbeute: 90 % (C., *Ar.* **240**, 347). Aus Pikolinsäurechlorid (s. o.) und conc. wässerigem Ammoniak (H. M., *M.* **23**, 437) — Schmelzp.: 105° (C.). {KBrO erzeugt 2-Aminopyridin} (Hptw. Bd. IV, S. 818) neben Dibrom- und Brom-2-Aminopyridin (Spl. zu Bd. IV, S. 818) (C.). Wird durch Erhitzen mit Thionylchlorid in α-Pyridylcyanid (s. u.) übergeführt (H. M.). — Goldsalz. Schwer lösliches hellgelbes Krystallpulver. Sintert bei ca. 215°, schmilzt aber erst bei viel höherer Temperatur (H. M.).

Nitril, α-Pyridylcyanid $C_6H_4N_2 = C_5H_4N.CN$. *B.* Durch Destillation eines Gemisches von 10 g Pikolinsäureamid (s. o.) und 15 g P_2O_5 unter 20 mm Druck; Ausbeute: 53 % (C., *Ar.* **240**, 367). Aus Pikolinsäureamid (1 Mol.) durch Erhitzen mit Thionylchlorid (1¼ Mol.) im Rohre auf 90—100° (H. M., *M.* **23**, 438). — *Darst.*: H. M., *M.* **23**, 900. — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 29° (C.). Schmelzp.: 26°. Kp: 212—215° (H. M.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, sehr wenig in Ligroïn. Schon bei Zimmertemperatur flüchtig; besitzt angenehmen, an Benzaldehyd und Cumarin erinnernden Geruch. Wird durch conc. Salzsäure zu NH_4Cl und Pikolinsäure verseift. — Chlorhydrat. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (C.). — $(C_6H_4N_2.HCl)_2PtCl_4$. Orangerothe Kryställchen (aus verdünnter Salzsäure). Ziemlich schwer löslich in Wasser. Besitzt keinen eigentlichen Schmelzpunkt. — $C_6H_4N_2.HCl.AuCl_3$. Citronengelbe Nadeln (aus verdünnter Salzsäure). Schmelzp.: 190°. Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in verdünnter Salzsäure.

***Pikolinsäureäthylbetaïn** $C_8H_9O_2N = C_5H_4\langle{}^{CO—}_{N(C_2H_5)}\rangle O$ (*S. 142*). *B.* Man erwärmt Pikolinsäure mit C_2H_5J in Sodalösung und zersetzt das entstandene Pikolinsäure-Jodäthylat mit Silberoxyd (H. MEYER, *M.* **24**, 199).

2) ****Nikotinsäure, Pyridincarbonsäure(3)*** (*S. 143–146*). *B.* Durch Oxydation von Nikotein (Spl. Bd. III, S. 698) mit starker Salpetersäure (PICTET, ROTSCHY, *B.* **34**, 702). — *Darst.* Aus bei 137—142° siedenden Pyridinbasen: PINNER, *B.* **33**, 1227. Durch Erhitzen der Chinolinsäure (S. 122) im Oelbade auf 190—210° (CAMPS, *Ar.* **240**, 353). Eine Lösung von 10 g Nikotin (Hptw. Bd. IV, S. 854) in 100 ccm Wasser und 20 g conc. Salpetersäure giesst man in 250 g conc. Salpetersäure, erhitzt auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Entwickelung rother Dämpfe und dampft dann zur Trockne ein; das so erhaltene Nitrat kann sowohl durch Destillation als auch durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder über das Cu-Salz in die freie Säure verwandelt werden (PIC., SUSSDORFF, *C.* **1898** I, 677). Schmelzp.: 232° (C.). — $Cu(C_6H_4O_2N)_2$. Blaugrüner Niederschlag (KAAS, *M.* **23**, 686). — *$C_6H_5O_2N.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 207° (H. MEYER, *M.* **23**, 906). — Nitrat. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 185° (PIC., S.). — Piperidinsalz $C_6H_5O_2N.C_5H_{11}N$. Nadeln. Schmelzp.: 122° (P., S.)

*S. 144, Z. 25 v. o. statt: „B. **17**" lies: „B. **27**".*

***Aethylester** $C_8H_9O_2N = NC_5H_4.CO_2.C_2H_5$ (*S. 144*). *Darst.* Durch 3-stdg. Erhitzen von 20 g Nikotinsäure mit je 40 g absolutem Alkohol und conc. Schwefelsäure am Rückflusskühler (C., *Ar.* **240**, 353). — Kp: 223—224° (C.). Das *Chlorhydrat schmilzt bei 126—127°, das Nitrat bei 185° (PIC., S., *C.* **1898** I, 677).

***Chlorid** $C_6H_4ONCl = NC_5H_4.COCl$ (*S. 144*). *B.* Durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Nikotinsäure (H. M., *M.* **22**, 118). — Pulver. Schmelzp.: 245° (unter Zersetzung). Giebt im Salzsäurestrom das *Nikotinsäurechloridchlorhydrat (*S. 144, Z. 14 v. u.*). Löst sich in Wasser unter Bildung von Nikotinsäurechlorhydrat (Hptw. Bd. IV, S. 144).

***Amid** $C_6H_6ON_2 = NC_5H_4.CO.NH_2$ (*S. 144*). *Darst.* Durch 12-stdg. Einwirkung von 16 g 30%igem wässerigem Ammoniak auf 30 g Nikotinsäureäthylester (S. 108) bei gewöhnlicher Temperatur (C., *Ar.* **240**, 354). — Schmelzp.: 122°. }Mit KBrO (+ Kalilauge) entstehen β-Aminopyridin{ und etwas Dibrom-β-Aminopyridin (Spl. zu Bd. IV, S. 819). Liefert mit Thionylchlorid β-Pyridylcyanid (s. u.) (H. M, *M.* **23**, 901). — Goldsalz. Schmelzp.: 205°.

Methylamid $C_7H_8ON_2 = NC_5H_4.CO.NH.CH_3$. *B.* Aus dem Aethylester (S. 108) und Methylamin (Pic., S., *C.* **1898** I, 677). — Nadeln (aus Benzol- oder Chloroform-Ligroïn). Schmelzp.: 104—105°.

Isoamylamid $C_{11}H_{16}ON_2 = NC_5H_4.CO.NH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Nikotinsäureester (S. 108) und Isoamylamin (Spl. Bd. I, S. 610) (Pic., S., *C.* **1898** I, 677). — Dicke Flüssigkeit. Kp_6: 191—193°. Leicht löslich in Alkohol. Leicht verseifbar.

Allylamid (vgl. Spl. Bd. I, S. 617) $C_9H_{10}ON_2 = NC_5H_4.CO.NH.CH_2.CH:CH_2$ (Pic., S., *C.* **1898** I, 677).

Methylallylamid (vgl. Spl. Bd. I, S. 618) $C_{10}H_{12}ON_2 = NC_5H_4.CO.N(CH_3).CH_2.CH:CH_2$. Dicke Flüssigkeit (Pic., S., *C.* **1898** I, 678).

Anilid $C_{12}H_{10}ON_2 = NC_5H_4.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Nikotinsäure wird mit PCl_5 behandelt und zu dem Säurechlorid nach dem Verjagen von $POCl_3$ Anilin gegeben (Pic., S., *C.* **1898** I, 677). — Krystalle aus Wasser, enthaltend $2H_2O$, vom Schmelzp.: 85°. Wasserfreie Nadeln (aus Chloroform oder Benzol-Ligroïn) vom Schmelzp.: 132°.

p-Toluid $C_{13}H_{12}ON_2 = NC_5H_4.CO.NH.C_7H_7$. Wasserfreie Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 150° (Pic., S., *C.* **1898** I, 678).

***Nitril, β-Pyridylcyanid** $C_6H_4N_2 = NC_5H_4.CN$ (*S. 144—145*). *B.* Durch Destillation eines Gemisches von 13 g Nikotinsäureamid (s. o.) und 18 g P_2O_5 unter ca. 25 mm Druck (C., *Ar.* **240**, 368). Aus Nikotinsäureamid und Thionylchlorid (H. M., *M.* **23**, 901). — Farblose Nadeln (aus ätherhaltigem Petroleumäther). Schmelzp.: 49—50° (C.); 50° (M.). Kp: 240—245°. — $C_6H_4N_2.HCl.AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 196—198°.

Nikotinsäurehydrazid $C_6H_7ON_3 = NC_5H_4.CO.NH.NH_2$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von Nikotinsäureester (S. 108) mit Hydrazinhydrat (Curtius, Mohr, *B.* **31**, 2493). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol oder viel Benzol). Schmelzp.: 158—159°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol. — $C_6H_7ON_3.2HCl$. Nädelchen (aus alkoholischer Salzsäure + Aether). Schmelzp.: 227°.

Benzal-Nikotinsäurehydrazid $C_{13}H_{11}ON_3 = NC_5H_4.CO.NH.N:CH.C_6H_5$. Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 149—152° (Cu., Mo., *B.* **31**, 2493).

Nikotinsäureazid $C_6H_4ON_4 = NC_5H_4.CO.N\langle{N \atop N}$. *B.* Durch Einwirkung von $NaNO_2$ auf die wässerige Lösung des salzsauren Nikotinsäurehydrazids (s. o.) (Cu., Mo., *B.* **31**, 2493). — Krystallmasse von stechendem Geruch. Schmelzp.: 47—48° (unter starker Gasentwickelung). Verbrennt beim Anzünden mit hellleuchtender Flamme ohne Knall.

***Trigonellin, Methylbetaïn der Nikotinsäure** $C_7H_9O_3N$ = [Strukturformel: Ring mit CO, N, CH_3, O] $+ H_2O$ (*S. 145—146*). *V.* In den Samen von Strophantus hispidus und Strophantus Kombé (Thoms, *B.* **31**, 271, 404). In der Wurzelrinde von Strophantus hispidus zu 1‰ (Karsten, *C.* **1902** II, 1514). — *B.* Man zersetzt das Nikotinsäurejodmethylat, welches aus freier Nikotinsäure durch Erhitzen mit CH_3J auf 150°, aus Nikotinsäure in Sodalösung durch Erwärmen mit überschüssigem CH_3J, aus Chinolinsäure (S. 122) durch Erwärmen mit $CH_3J + CH_3.OH$ auf 100° erhalten wird, mit Silberoxyd (Kirpal, *M.* **22**, 365. H. Meyer, *M.* **21**, 927 Anm.; **24**, 200). Aus dem Jodmethylat des Nikotinsäuremethylamids (s. u.) durch Ag_2O, neben Methylamin (Pictet, Sussdorff, *C.* **1898** I, 677). Bei der Oxydation von Nikotinisomethylhydroxyd (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 856) mit $KMnO_4$ (P., Genequand, *B.* **30**, 2122).

Jodmethylat des Nikotinsäuremethylamids (vgl. oben) $C_8H_{11}ON_2J = CH_3.NH.CO.C_5H_4N(CH_3)J$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 174°. Leicht löslich in Wasser. Wird durch Ag_2O in Trigonellin (s. o.) und Methylamin gespalten (P., S., *C.* **1898** I, 677).

Methylnitrat des Nikotinsäuremethylamids $C_8H_{11}O_4N_3 = CH_3.NH.CO.C_5H_4N(CH_3).NO_3$. *B.* Aus dem Jodmethylat (s. o.) durch $AgNO_3$ (P., S., *C.* **1898** I, 677). — Weisse Prismen aus Alkohol-Aether. Schmelzp.: 155—156°.

***6-Chlornikotinsäure** $C_6H_4O_2NCl = NC_5H_3Cl.CO_2H$ (*S. 146, Z. 14 v. o.*). Liefert mit 50%igem wässerigem Hydrazinhydrat bei 120—125° im wesentlichen 6-Hydrazinonikotinsäurehydrazid (Spl. zu Bd. IV, S. 1136), neben kleineren Mengen der freien Hydrazinonikotinsäure (Marckwald, Rudzik, *B.* **36**, 1111).

S. 146, Z. 22 v. o. statt: „21" lies: „121".

*2,6-Dichlornikotinsäure $C_6H_3O_2NCl_2 = NC_5H_2Cl_2.CO_2H$ (*S. 146, Z. 31 v. o.*). Aus Dihydrooxyketopyridincarbonsäureester (S. 120) durch PCl_5 und $POCl_3$ bei 250—2 (GUTHZEIT, LASKA, *J. pr.* [2] **58**, 425). — Aus Aether hellgelbe Krystalle vom Schmelz 135—136°. Aus Aether + Petroleumäther weisse Nädelchen vom Schmelzp.: 144°. *$Ba(C_6H_2O_2NCl_2)_2$.

3) ***Pyridincarbonsäure(4), Isonikotinsäure*** (*S. 146—147*). *B.* Durch O dation von 4-Aethylpyridin (S. 104—105) mit der berechneten Menge 5%iger $KMnO_4$-Lö (LADENBURG, *B.* **32**, 46). — *Darst.* Aus bei 137—142° siedenden Pyridinbasen: Pin *B.* **33**, 1227. — Man gewinnt den Methylester aus dem Ag-Salz des Cinchomeronsä γ-Monomethylesters (S. 124) durch Destillation im H-Strom und verseift ihn mit Kalil (TERNAJGÓ, *M.* **21**, 452). — Durch Destilliren von Cinchomeronsäure (S. 123) neben nähernd der gleichen Menge Nikotinsäure S. 108); man trennt die beiden Säuren d Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser, wobei die sehr wenig lösliche Isonikotins zuerst ausfällt (CAMPS, *Ar.* **240**, 359). — Weisse Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: (im geschmolzenen Rohre). Verdampft auf dem Platinblech unter lebhafter Rotation, o zu schmelzen (C.). Schmelz-p.: 299,5°. Sublimirt unter theilweisem Zerfall in Pyr und CO_2 (L.). — Goldsalz. Schmelzp.: 219° (H. MEYER, *M.* **23**, 906).

Methylester $C_7H_7O_2N = NC_5H_4.CO_2.CH_3$. Schmelzp.: 8,5°. Kp_{24}: 104°. Kp: bis 209°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol (T., *M.* **21**, 451). — C_7H_7O HCl. Zersetzt sich bei 257°. — $C_{14}H_{16}O_4N_2Cl_6Pt$.

Aethylester $C_8H_9O_2N = NC_5H_4.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von Isonikotinsäure mit je 40 g absolutem Alkohol und conc. Schwefelsäure am Rückf kühler (C., *Ar.* **240**, 360). — Kp: 218°. Erstarrt in einer Kältemischung zu Nadeln Kp: 219—220°. Kp_{15}: 110°. D^{15}: 1,0091. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. a schwer in Wasser (P., *B.* **34**, 4248) — $C_8H_9O_2N.HCl$. Zerfliessliche Nadeln. Schme 165°. — $(C_8H_9O_2N.HCl)_2PtCl_4$. Orangegelb.

Chlorid $C_6H_4ONCl = NC_5H_4.COCl$. *B.* Durch Einwirkung von Thionylchlorid Isonikotinsäure (H. MEYER, *M.* **22**, 114). Nädelchen. Schmelzp.: 270° (in off Capillare), 245—250 (in geschlossener Capillare). Sublimirt ohne Zersetzung.

Amid $C_6H_6ON_2 = NC_5H_4.CO.NH_2$. *B.* Aus dem Ester (s. o.) durch methyl bolisches oder wässeriges Ammoniak (T., *M.* **21**, 459; C., *Ar.* **240**, 362). — Blätt (aus Benzol durch Alkohol) vom Schmelzp.: 155,5—156° (T.). Aus Alkohol Prismen Schmelzp.: 155°. Wasserhaltige Nadeln aus heissem Wasser, welche unscharf bei bis 120° unter Aufschäumen schmelzen (C.). Liefert bei der Einwirkung von Broml 4-Aminopyridin neben etwas Dibrom-4-Aminopyridin (C.). Liefert mit Thionylchl γ-Cyanpyridin (s. u.) (H. M., *M.* **23**, 902). — Goldsalz. Schmelzpunkt: 185° (H. M.).

Isonikotinsäuremethylbetaïn $C_7H_7O_2N + H_2O$ = (Formel) + H₂O. *B.* Man gewinnt aus Isonikotinsäure durch Erwärmen mit CH_3J in Sodalösung das Isonikotinsäurejodmethylat (Nadeln, welche bei 247° unter Zersetzung schmelzen) und zersetzt dasselbe mit Silberoxyd (H. MEYER, *M.* **24**, 200). Aus Isonikotinsäuremethylesterhalogenmethylat (s. u.) durch feuchtes Silberoxyd (TERNAJGÓ, *M.* **21**, 457). — Krystallnadeln. Schmelzp.: 264°. Sehr leicht löslich in Wasser. Durch Eindampfen mit Salzsäure entsteht das Isonikotinsäurechlormethylat (Nadeln, welche bei 265° unter Zersetzung schmelzen). — $(C_7H_7O_2N.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Trikline (v. LANG) Nadeln.

Isonikotinsäuremethylesterjodmethylat $C_8H_{10}O_2NJ = CH_3.O_2C.C_5H_4N.C$ Scharlachrothe Nadeln und Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 179° (T., *M.* **21**, 455).

Isonikotinsäureäthylbetaïn $C_8H_9O_2N = C_2H_5.NC_5H_4.CO.O$. *B.* Man setzt zu wässerigen Lösung des Additionsproductes aus äquivalenten Mengen Isonikotinsäureä ester (s. o.) und C_2H_5J feuchtes Silberoxyd, fällt aus der Lösung das Silber mit und dampft sie dann ein (CAMPS, *Ar.* **240**, 361). — Nadeln. Bräunt sich bei 1 schmilzt bei 241° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Isonikotinsäurenitril, γ-Cyanpyridin $C_6H_4N_2 = N\lt{}^{CH.CH}_{CH:CH}\gt C.CN$. *B.* Aus nikotinsäureamid (s. o.) und Thionylchlorid (H. M., *M.* **23**, 902). Durch Destill eines Gemisches von 5 g Isonikotinsäureamid und 8 g P_2O_5 unter 25 mm Druck *Ar.* **240**, 365). — Farblose Nadeln (aus ätherhaltigem Ligroïn). Schmelzp.: (H. M.), 83° (C.). Unzersetzt flüchtig. Löslich in Wasser, Aether, Alkohol und Ben schwerer in Ligroïn. Geruch nicht unangenehm, etwas an Pyridin erinnernd. D conc. Salzsäure leicht verseifbar. — Chlorhydrat. Nadeln. Schmilzt bei 199° u

theilweiser Zersetzung. — $HgCl_2.C_6H_4N_2$. Nadeln (aus heissem Wasser). — **Platinsalz.** Goldgelbe Blättchen (aus verdünnter Salzsäure). Schmilzt unter Zersetzung bei 293° (C.), 300° (H. M.). — $C_6H_4N_2.HCl.AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 208—210° (H. M.); 185° (C.).

***3.6-Dichlorisonikotinsäure** $C_6H_3O_2NCl_2 = NC_5H_2Cl_2.CO_2H$ (*S. 147, Z. 22 v. o.*). *B.* Neben der 6-Chlor-2-Oxypyridincarbonsäure (4) (S. 114) bei der Einwirkung von PCl_5 auf Citrazinsäure (Spl. Bd. I, S. 789) am Rückflusskühler oder im geschlossenen Rohre (Sell, Dootson, *Soc.* **71**, 1075). — *Darst.* Durch 4-stdg. Erhitzen von Citrazinsäure mit der dreifachen Menge $POCl_3$ auf 210° (Bittner, *B.* **35**, 2933). — Farblose Krystalle, die sich, ohne zu verkohlen beim Erhitzen verflüchtigen. Wird durch Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung leicht esterificirt. Giebt beim Eindampfen mit wässeriger Natronlauge Chloroxypyridincarbonsäure, mit Aetzkali, bei 170° geschmolzen, Citrazinsäure. Beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure entsteht Dijodisonikotinsäure (s. u.) (S., D., *Soc.* **77**, 235). Bei der Destillation des Ag-Salzes entsteht 2,6-Dichlorpyridin (S. 93).

Aethylester $C_8H_7O_2NCl_2 = NC_5H_2Cl_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Zusatz des Säurechlorids (s. u.) zu absolutem Alkohol oder durch Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung der Säure (s. o.) (S., D., *Soc.* **71**, 1077). — Nadeln. Schmelzp.: 65-66°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser. Wird durch Erhitzen mit 50—80%iger Schwefelsäure verseift.

Chlorid $C_6H_2ONCl_3 = NC_5H_2Cl_2.COCl$. *B.* Durch Einwirkung von PCl_5 auf Dichlorisonikotinsäure (s. o.) (S., D., *Soc.* **71**, 1076). — Farblose, bewegliche Flüssigkeit. Kp_{25}: 156—157°.

Amid $C_6H_4ON_2Cl_2 = NC_5H_2Cl_2.CO.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 200°. Flüchtig ohne zu verkohlen. Leicht löslich in Alkohol, schwer in siedendem, unlöslich in kaltem Wasser. Wird durch 80%ige Schwefelsäure verseift (S., D., *Soc.* **71**, 1076).

2,3,5-Trichlorisonikotinsäure $C_6H_2O_2NCl_3 = NC_5HCl_3.CO_2H$. *B.* Aus 2,3,5-Trichlor-4-Methylpyridin (S. 100) durch Oxydation mit $KMnO_4$ (S., D., *Soc.* **83**, 400). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 188—189°. Sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, schwer in kaltem Wasser.

Tetrachlorisonikotinsäure $C_6HO_2NCl_4 = NC_5Cl_4.CO_2H$. *B.* Durch Hydrolyse des Amids (s. u.) mit 70%iger Schwefelsäure oder langes Kochen des Chlorids mit Wasser (S., D., *Soc.* **71**, 1079). — Würfelförmige Krystalle oder sternförmige Aggregate. Schmelzp.: 224—225°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich in heissem, schwer in kaltem Wasser. Wird durch HCl in alkoholischer Lösung nicht esterificirt. Wird beim Erhitzen mit Wasser auf 160° in CO_2 und 2,3,5,6-Tetrachlorpyridin (S. 93) gespalten. Giebt, mit NH_3 erhitzt, Trichloramino- und Dichlordiamino-Pyridin. $Cu(C_6O_2NCl_4)_2 + 8H_2O$. Blaue, rhombische Tafeln. Bei 60° entsteht ein farbloses Kupfersalz mit 2 Mol. Wasser.

Aethylester $C_8H_5O_2NCl_4 = NC_5Cl_4.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmung des Säurechlorids (s. u.) mit Alkohol (S., D., *Soc.* **71**, 1080). — Nadeln. Schmelzp.: 66—67°. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol, schwer in siedendem, unlöslich in kaltem Wasser. Wird durch Kochen mit 50%iger Schwefelsäure verseift.

Chlorid $C_6ONCl_5 = NC_5Cl_4.COCl$. *B.* Beim Erhitzen von Citrazinsäure (Spl. Bd. I, S. 789) mit PCl_5 am Rückflusskühler oder im geschlossenen Rohre (S., D., *Soc.* **71**, 1077). — Nadeln oder Prismen. Triklin (Hutchinson). Schmelzp.: 47—48°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird von kaltem Wasser kaum, von siedendem Wasser langsam angegriffen, durch NH_3 leicht in das Amid (s. o.), durch Alkohol langsam in den Aethylester (s. u.) übergeführt.

Amid $C_6H_2ON_2Cl_4 = NC_5Cl_4.CO.NH_2$. *B.* Durch Erwärmung des Chlorids (s. o.) in Alkohol mit NH_3 (S., D., *Soc.* **71**, 1079). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 235—236°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich in siedendem, schwer in heissem Wasser.

2,6-Dijodisonikotinsäure $C_6H_3O_2NJ_2 = NC_5H_2J_2.CO_2H$. *B.* Aus Dichlorisonikotinsäure und rauchender Jodwasserstoffsäure beim Kochen (S., D., *Soc.* **77**, 238). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 195—196°. — **Ammonium-, Natrium-** und **Kalium-Salz.** Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — **Calciumsalz.** Schwer löslich in siedendem Wasser.

2. *Säuren $C_7H_7O_2N$ (*S. 147—148*).

3) ****2-Methylpyridincarbonsäure(6)*** $NC_5H_3(CH_3)CO_2H$ (*S. 148*). *B.* Durch Einwirkung von 30 g $KMnO_4$ (in 3%iger Lösung) auf 10 g 2,6-Dimethylpyridin (S. 102) bei 50—60° (Ladenburg, Scholtze, *B.* **33**, 1081). Bei der Oxydation von Pyridinbasen, welche um 135—142° sieden (Pinner, Lewin, *B.* **33**, 1230). — Nädelchen mit $1H_2O$ (aus Wasser) vom Schmelzp.: 95° (L., Sch.). Nadeln aus Benzol, welche bei 84—85° schmelzen (P., L.). Aeusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_7O_2N.HCl$. Blätter. Schmelzp.:

136°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_7O_2N.H_2SO_4$. He Prismen. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. — *$Ba(C_7H_6O_2N)_2$. Blätter. löslich in warmem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Cu(C_7H_6O_2N)_2$. Krystalli heissen verdünnten Lösungen mit $2H_2O$ in bläulichgrünen zugespitzten Prismen, a Lösungen mit $1H_2O$ in blauen, tafelförmigen, in Wasser schwer löslichen (P., L stallen vom Zersetzungspunkt 252—253° (L., Sch.).

Aethylester $C_9H_{11}O_2N = NC_5H_3(CH_3).CO_2.C_2H_5$. Farblose Flüssigkeit. K Kp_{16}: 138° (P., *B.* **34**, 4252).

5) * ***Homonikotinsäure, 4-Methylpyridincarbonsäure(3), γ-Methyl säure*** $NC_5H_3(CH_3)CO_2H$ (*S. 148, Z. 18 v. o.*) *B.* Neben Merimin und einem von Monomethyl- + Dimethyl-Pyridin, durch 4-stdg. Erhitzen von Cinchomeronimi zu Bd. IV, S. 869) mit HJ + P auf 180° (Gabriel, Colman, *B.* **35**, 2849). — Sä Wasser. Sintert bei ca. 210°; schmilzt bei 215—216° (unter Zersetzung). Durch De mit Kalk entsteht 4-Methylpyridin (S. 100). Liefert beim Erhitzen mit Formaldehy das Lacton der Trimethylolhomonikotinsäure (S. 128). Reagirt mit Acetaldehy aldehyd) schwerer unter Bildung von 4-Propylol(4²)-Pyridincarbonsäure(3)-Lacton und dem Lacton der 4-Penten(4³)-ylol(4⁵)-Pyridincarbonsäure(3) (?) (S. 118—119)) *B.* **34**, 4324, 4336). — *$C_7H_7O_2N.HAuCl_4$. Citronengelbe Nadeln. Färbt sich beim orange, sintert gegen 180° und schäumt gegen 190° auf.

7) ***Pyridyl(4)-Essigsäure*** $NC_5H_4.CH_2.CO_2H$. **2,3,5-Trichlorderivat** C_7H $= NC_5HCl_3.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Trichlorpyridylmalonsäureäthylester (S. 126) Hydrolyse mittels Schwefelsäure (Sell, Dootson, *Soc.* **83**, 399). — Farblose Schmelzp.: 144—145° (unter Zersetzung). Leicht löslich in den meisten Lösung schwer in Wasser.

3. *Säuren $C_8H_9O_2N$ (*S. 148—149*).

1) * ***2-Propylsäurepyridin, α-Pyridyl-β-Propionsäure*** $NC_5H_4.CH_2.CH$ (*S. 148*). *B.* Durch Kochen von α-Pyridylacrylsäure (S. 152) mit in Eisessig gelöst wasserstoffsäure (Feist, *Ar.* **240**, 185). — Krystalle. Schmelzp.: 141°. Leicht lö den meisten Lösungsmitteln. — $(C_8H_9O_2N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Tafeln. Schmelz (Zersetzung). — $C_8H_9O_2N.HCl.AuCl_3$. Schmelzp. 164°.

***2-Bromopropylsäurepyridin** $C_8H_8O_2NBr = NC_5H_4.C_2H_3Br.CO_2H$ (S a) *2¹-Brom-2-Propylsäurepyridin $NC_5H_4.CHBr.CH_2.CO_2H$ (*S. 148*). Durch kann das Br der Säure fast quantitativ gefällt werden (Feist, *Ar.* **240**, 189). Dur wirkung von alkoholischer oder wässeriger Lösung von $N(CH_3)_3$ bei höherer Tem geht die Säure in Pyridylacrylsäure (S. 152) über; bei niedriger Temperatur entst alkoholischer $N(CH_3)_3$-Lösung β-Pyridyltruxillsäure(?) (s. u.) (F.). — Das *Bromh geht beim Schmelzen (oder Eindampfen) in das Bromhydrat der Pyridylacrylsäur — Goldbromidsalz $C_8H_8O_2NBr.HBr.AuBr_3$. Braunschwarze Krystalle. Sch 151—160° (Zersetzung).

„**β-Pyridyltruxillsäure**" $C_{16}H_{14}O_4N_2$(?). *B.* Durch Einwirkung von alkoh Trimethylamin-Lösung auf 2¹-Brom-2-Propylsäurepyridin (s. o.) bei 0—8° (F., Ar 198). $C_{16}H_{14}O_4N_2.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 185°.

b) 2²-Brom-2-Propylsäurepyridin $NC_5H_4.CH_2.CHBr.CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Pyridyl-α-Milchsäure (S. 114) mit PBr_5 in CO_2-Atmosphäre auf 1 Rohre) (F., *Ar.* **240**, 196). — Die Einwirkung von $N(CH_3)_3$ verläuft analog wie 2¹-Brom-Säure (s. o.). — $C_8H_8O_2NBr.HBr.AuBr_3$. Violette Nadeln. Zersetz bei 195°.

„**α-Pyridyltruxillsäure**" $C_{16}H_{14}O_4N_2 = \begin{matrix} NC_5H_4.CH.CH.CO_2H \\ NC_5H_4.CH.CH.CO_2H \end{matrix}$ (?). *B.* Anal „β-Säure" (s. o.) aus 2²-Brom-2-Propylsäurepyridin (s. o.) (F., *Ar.* **240**, 190). — $C_{16}H$ HCl.AuCl_3. Nadeln. Schmelzp.: 182—184° (Zersetzung).

2) * ***2,4-Dimethylpyridincarbonsäure(3)*** $NC_5H_2(CH_3)_2.CO_2H$ (*S. 148—149*)

S. 149. Z. 10 v. o. statt: „$C_{10}H_{13}NO_2$" lies: „$C_{10}H_{11}NO_2$".

***6-Chlor-2,4-Dimethylpyridincarbonsäure(3)** $C_8H_8O_2NCl = NC_5HCl(CH_3)_2$ (*S. 149*). *B.* Aus dem Ester (s. u.) durch anhaltendes Kochen mit starker Kalilaug Zusatz von Alkohol (Collie, Lean, *Soc.* **73**, 590). — Nadeln. Schmelzp.: 148° (c

***Aethylester** $C_{10}H_{12}O_2NCl = NC_5HCl(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$ (*S. 149*). *B.* Dur wärmen von Oxylutidincarbonsäureester (Hptw. Bd. IV, S. 155) mit PCl_5 (C., L., S 589). — Oel. Kp: 288—290° (corr.).

2,6-Dimethylpyridincarbonsäure(3), 2,6-Dimethylnikotinsäure $NC_5H_2(CH_3)_2.CO_2H$ (S. 149). **Aethylester** $C_{10}H_{13}O_2N = NC_5H_2(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei der trockenen Destillation von Hydrocollidindicarbonsäureester (S. 79) und von Hydrolutidindicarbonsäureester (S. 78—79) (GRABESCHI, GRANDE, *C.* **1899** II, 440). — Kp: 255—257°.

2,6-Dimethyl-4-Chlorpyridincarbonsäure(3) $C_8H_8O_2NCl = NC_5HCl(CH_3)_2(CO_2H)$. *B.* Durch 5-stdg. Kochen des Aethylesters (s. u.) mit Kalilauge (MICHAELIS, HANISCH, *B.* 35, 3156). — Krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol mit $2H_2O$. Schmilzt wasserfrei bei 168—170°. Schwer löslich. Spaltet bei 175° CO_2 ab unter Bildung von 4-Chlorlutidin (S. 102).

Aethylester $C_{10}H_{12}O_2NCl = NC_5HCl(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von $POCl_3$ auf β-Aminocrotonsäureester (M., ARENDT, *B.* **34**, 2283; M., H., *B.* **35**, 3156). — Oel. Kp: 257—260° (unter geringer Zersetzung). D^{17}_{17}: 1,155. n_D^{17}: 1,5098. Schwer löslich in Wasser. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure entsteht γ-Lutidon (S. 102). Wird durch CH_3J in das 2,6-Dimethyl-4-Jodnikotinsäureesterjodmethylat (s. u.) übergeführt. Liefert mit Anilin bei 180° 4-Phenylamino-2,6-Dimethylpyridin (Hptw. Bd. IV, S. 824). — $C_{10}H_{12}O_2NCl.HCl$. Schmelzp.: 134°. Sehr hygroskopisch. — $C_{10}H_{12}O_2NCl.HCl.HgCl_2$. Weisse Krystalle. Schmelzp.: 112°. — $(C_{10}H_{12}O_2NCl.HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$. Wird bei 105° wasserfrei. Schmelzp.: 198°.

Brommethylat des Aethylesters $C_{11}H_{15}O_2NClBr = Br.(CH_3)NC_5HCl(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 198°. Die wässerige Lösung färbt sich mit Silberoxyd roth (M., H., *B.* **35**, 3157).

2,6-Dimethyl-4-Jodnikotinsäureäthylesterjodmethylat $C_{11}H_{15}O_2NJ_2 = J.(CH_3)NC_5HJ(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 2,6-Dimethyl-4-Chlornikotinsäureester (s. o.) mit Methyljodid auf 95—100° (M., H., *B.* **35**, 3157). — Gelbliche, hexagonale Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 194°.

3-Aethylpyridincarbonsäure(4) $NC_5H_3(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 3-Aethyl-4-ωω-Dioxyisopropylpyridin (S. 107) mit Chromsäure in verdünnter Schwefelsäure (KÖNIGS, *B.* **35**, 1352). — Nädelchen aus Sprit. Schmelzp.: 216—217°. Zersetzt sich bei 250—260° (unter Gasentwickelung). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

4-Aethylpyridincarbonsäure(3) $NC_5H_3(C_2H_5).CO_2H$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 1,4-Dioxycopyrin mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rothem Phosphor auf [illegible] (GABRIEL, COLMAN, *B.* **35**, 1363). — Nadeln (aus wenig Essigester). Schmelzp.: [illegible]–136,5°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Durch Destillation mit Kalk entsteht 4-Aethylpyridin (S. 104—105). — **Chlorhydrat.** Sargähnliche Krystalle. — [illegible]drat. Prismen. — $C_8H_9O_2N.HAuCl_4$. Goldglänzende Schuppen. Mässig löslich in Wasser. — **Pikrat.** Wasserhaltige citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 139—140°.

4. *Säuren $C_9H_{11}O_2N$ (*S. 149—150*).

S. 150, Z. 11 v. u. statt: „$AuCl_3$" lies: „$AuBr_3$".
S. 150, Z. 10 v. u. ist zu streichen.

2,3,4-Trimethylpyridincarbonsäure(5) $NC_5H(CH_3)_3.CO_2H$. *B.* Man schmilzt Trimethylchinolinsäure (S. 127) oder erhitzt sie 3 Stunden mit der zehnfachen Menge Wasser auf 160—170° (WOLFF, *A.* **322**, 373). — Prismen (aus Wasser + Alkohol). Schmelzp.: 257° (Gasentwickelung). Leicht löslich in Wasser. — **Silbersalz.** Weisser Niederschlag.

5. 2-Methylcamphenpyrrolincarbonsäure(3) $C_{14}H_{21}O_2N = C_8H_{14}<\begin{matrix} C\text{——}CH(CO_2H) \\ C.NH.CH.CH_3 \end{matrix}$.

B. Aus dem Ester (s. u.) durch alkoholisches Kali bei 120° (DUDEN, TREFF, *A.* **313**, 55). — $Ca(C_{14}H_{20}O_2N)_2$. Hellgrüner Niederschlag.

Aethylester $C_{16}H_{25}O_2N = NC_{13}H_{20}.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus 2-Methylcamphenpyrrolcarbonsäureester(3) (α-Form, s. S. 154) durch Zinkstaub und siedenden Eisessig (D., T., *A.* **313**, 54). — Klares Oel von Pfefferminzgeruch. Kp: 293—295°; Kp_{20}: 245—246°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Starke Base. Die Lösungen in heissen Säuren färben sich roth. Destillation mit Ag_2SO_4 liefert das Pyrrolderivat zurück. — Die Salze sind ölig.

S. 150, Z. 8 v. u. die Structurformel muss lauten: „$N\begin{matrix} \diagup CH\text{——}C.C(:CH_2).CO_2H \\ \quad\quad\quad\quad >CH \\ \diagdown C(CH_3):CH \end{matrix}$".

S. 150, Z. 3—1 v. u. sind zu streichen.

3. *Carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_3N$ der Basen $C_nH_{2n-5}N$ (*S. 151—156*).

1. *Säuren $C_6H_5O_3N$ (*S. 151—154*).

5) ***6-Oxypyridincarbonsäure(3)*** $NC_5H_3(OH).CO_2H$ (*S. 152—153*). *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von 6-Hydrazinopyridincarbonsäure(3) mit Salzsäure auf 150° (MARCKWALD, RUDZIK, *B.* **36**, 1114).

Methylester $C_7H_7O_3N = NC_5H_3(OH).CO_2.CH_3$. *B.* Aus dem Einwirkungsproduct von $SOCl_2$ auf 6-Oxypyridincarbonsäure(3) durch Behandeln mit $CH_3.OH$ (H. MEYER, *M.* **22**, 440). — Täfelchen (aus Aceton). Schmelzp.: 164°.

7) ***2-Oxypyridincarbonsäure(4)*** $NC_5H_3(OH).CO_2H$. **6-Chlor-2-Oxypyridincarbonsäure(4)** $C_6H_4O_3NCl = NC_5H_2Cl(OH).CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von Citrazinsäure (Spl. Bd. I, S. 789) mit $PCl_5 + PCl_3O$ am Rückflusskühler oder mit PCl_5 im geschlossenen Rohre auf 170°, sowie beim Eindampfen einer wässerigen Lösung von 2,6-Dichlorisonikotinsäure (S 111) mit überschussiger Natronlauge (SELL, DOOTSON, *Soc.* **71**, 1073). Aus 6-Chlor-2-Aminoisonikotinsäure und salpetriger Säure in conc. Schwefelsäure (S., D., *Soc.* **77**, 236). — Farblose Nadeln, die beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, verkohlen. Sehr löslich in siedendem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Alkohol, löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten. Die farblosen Lösungen haben blaue Fluorescenz, die durch Zusatz von Säuren nicht zerstört wird. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Zweibasische Säure. Die Salze mit einem Aequivalent Alkali sind gegen Lackmus, die mit zwei Aequivalenten gegen Phenophtaleïn neutral. Giebt, mit Ammoniak erhitzt, 6-Oxy-2-Aminoisonikotinsäure. — Die Lösung des Diammoniumsalzes verliert auf dem Wasserbade NH_3, wobei das Monammoniumsalz entsteht. Aus dessen Lösung fällt $AgNO_3$ das amorphe, in kaltem Wasser unlösliche, in heissem Wasser schwer lösliche Silbersalz $Ag.C_6H_3O_3NCl$. — Das Disilbersalz $Ag_2.C_6H_2O_3NCl$ wird aus der Lösung des Dikaliumsalzes gefällt. — $Ba(C_6H_3O_3NCl)_2 + 9H_2O$. Nadeln. — Kupfersalz. Grünblaue, leicht lösliche Nadeln.

8) ***3-Oxypyridincarbonsäure(4), β-Oxyisonikotinsäure*** $NC_5H_3(OH).CO_2H$. *B.* Aus 3-Aminopyridincarbonsäure(4) und salpetriger Säure (KIRPAL, *M.* **23**, 936). — Täfelchen (aus viel Wasser). Schmelzp.: 315° (unter Zersetzung). Geht beim Erhitzen unter CO_2-Abspaltung in 3-Oxypyridin (S. 95) über.

9) ***4-Oxypyridincarbonsäure(3), γ-Oxynikotinsäure*** $NC_5H_3(OH).CO_2H$. *B.* Man löst das schwefelsaure Salz der γ-Aminonikotinsäure in der vierfachen Menge conc. Schwefelsäure, diazotirt durch Einleiten von gasförmiger, salpetriger Säure und giesst die erstarrte weisse Masse auf Eis (KIRPAL, *M.* **23**, 246). — Weisse Nadeln. Schmilzt bei 250° unter CO_2-Entwickelung und Bildung von 4-Oxypyridin (S. 95).

3. *Säuren $C_8H_9O_3N$ (*S. 154—156*).

1) ***2-Propylol(2²)-säure-Pyridin, Pyridyl-α-Milchsäure*** $NC_5H_4.CH_2.CH(OH).CO_2H$ (*S. 154*). — *$C_8H_9O_3N.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 180° (FEIST, *Ar.* **240**, 195).

3) ***3-Methoäthylolsäurepyridin, m-Pyridinmilchsäure*** $NC_5H_4.C(OH)(CH_3).CO_2H$ (*S. 155*) *ist zu streichen* (vgl. PINNER, KOHLHAMMER, *B.* **33**, 1426).

5) ***6-Oxy-2,4-Dimethylpyridincarbonsäure(3), 2,4-Pseudolutidostyrilcarbonsäure(3)***

$$\begin{array}{l} CH:C(CH_3).C.CO_2H \\ CO-NH\quad C.CH_3 \end{array} + H_2O$$

(*S. 155*). *Darst.* Aus ihrem Aethylester (Hptw. Bd. IV, S. 155) durch Schmelzen mit KOH (MOIR, *Soc.* **81**, 109). — Das Ammoniumsalz zerfällt bei ca. 270° in Pseudolutidostyril (S. 101), CO_2 und NH_3.

Amid $C_8H_{10}O_2N_2 = NC_7H_8O(CO.NH_2)$. *B.* Beim Erhitzen von Acetessigsäureamid (CLAISEN, K. MEYER, *B.* **35**, 584). — Krystallinisch.

Nitril, 3-Cyanpseudolutidostyril $C_8H_8ON_2 = NC_7H_8O(CN)$ (oder polymere Verbindung?). *B.* Durch Kochen von Diacetonitril (Spl. Bd. I, S. 802) mit Wasser (MOIR, *Soc.* **81**, 101; vgl. HOLTZWART, *J. pr.* [2] **39**, 239). Aus 3-Cyan-2,4-Dimethyl-6-Aminopyridin (Spl. zu Bd. IV, S. 885) durch salpetrige Säure (M., *Soc.* **81**, 111). — Nadeln von intensiv bitterem Geschmack. Schmilzt bei 293° (305° corr.), schwärzt sich aber schon etwas über 280°. Sublimirt bei höherer Temperatur fast unzersetzt. Löslich in heissem Wasser und Alkohol zu ca. 1 %, leichter löslich in heissem Eisessig. 1 Thl. der Substanz löst sich in 600 Thln. Benzol (MOIR, *Soc.* **81**, 100; vgl. v. MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 90). Ist sehr widerstandsfähig gegen NaOH, H_2SO_4, Acetanhydrid und die meisten anderen Agentien. Beim Erhitzen mit conc. Bromwasserstoffsäure im Einschlussrohre auf 170° entsteht Pseudolutidostyril (S. 101). — Löst sich in Alkalien unter Bildung von

Salzen, welche leicht löslich sind in verdünntem Alkohol und Aceton, aber gut krystallisiren aus einer Mischung von absolutem Alkohol und Aether. — $Na.C_8H_7ON_2$. Undurchsichtige Nadeln. — $K.C_8H_7ON_2$. Nadeln.

5-Brom-6-Oxy-2,4-Dimethyl-3-Cyanpyridin $C_8H_7ON_2Br = HO.C_5Br(CH_3)_2(CN)N$. *B.* Aus 3-Cyanpseudolutidostyril (S. 114) durch Brom in Eisessig (MOIR, *Soc.* **81**, 106). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 313° (327° corr.) (unter Zersetzung). — $Na.C_8H_6ON_2Br$. Weisse Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Fühlt sich seifig an.

5-Nitro-6-Oxy-2,4-Dimethylpyridincarbonsäure(3) $C_8H_8O_5N_2 = HO.C_5(NO_2)(CH_3)_2(CO_2H)N$. *B.* Durch Nitrirung der Säure oder Verseifung des Nitroesters (s. u.) (COLLIE, TICKLE, *Soc.* **73**, 234). — Weisse Nadeln mit $1H_2O$. Schmilzt bei 260° unter Zersetzung und Bildung von 5-Nitropseudolutidostyril (S. 102). — Die Salze sind gelb.

Aethylester $C_{10}H_{12}O_5N_2 = C_7H_7O_3N_2(CO_2.C_2H_5)$. *B.* Aus Pseudolutidostyrilcarbonsäureester (Hptw. Bd. IV, S. 155) durch Salpeterschwefelsäure (C., T., *Soc.* **73**, 233). — Hellgelbe Nadeln. Schmilzt ohne Zersetzung bei 215°.

Nitril, **5-Nitro-6-Oxy-2,4-Dimethyl-3-Cyanpyridin** $C_8H_7O_3N_3 = HO.C_5(NO_2)(CH_3)_2(CN)N$. *B.* Aus 3-Cyanpseudolutidostyril (S. 114) durch Nitrirung mit rauchender Salpetersäure allein oder in Mischung mit H_2SO_4 (M., *Soc.* **81**, 106). — Weisse Prismen. Schmelzp.: 253° (260° corr.). Löslich in heissem Wasser. Durch Reduction entsteht ein Product, welches beim Stehen mit NH_3 an der Luft sich kirschroth färbt und mit $FeCl_3$ zuerst grüne, dann blaue Färbung liefert. — NH_4-Derivat. Röthlichbraune Prismen. Schmelzp.: 251° (corr.). — Natriumderivat $Na.C_8H_6O_3N_3$ =

Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

*) ***6-Oxy-2,4-Dimethylpyridincarbonsäure(5), 2,4-Pseudolutidostyrilcarbonsäure(5)*** $NC_5H(CH_3)_2(OH).CO_2H$. *B.* Aus ihrem Amid (s. u.) durch salpetrige Säure (MOIR, *Soc.* **81**, 115). Als Nebenproduct bei der Destillation des Aethylesters (s. u.) (KNOEVENAGEL, CREMER, *B.* **35**, 2394). Durch Verseifung des Aethylesters mit conc. Säuren oder Alkalien (K., C.). — Nadeln. Schmelzp.: 252° (corr.) (M.); 254° (K., C.). Löslich in heissem Eisessig, Alkalien und conc. Salzsäure, fast unlöslich in Wasser und Chloroform. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 260° in CO_2 und Pseudolutidostyril (S. 101). — $K.C_8H_8O_3N$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 252° (corr.).

Aethylester $C_{10}H_{13}O_3N = NC_5H(CH_3)_2(OH).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Malonsäureester und 2-Aminopenten(2)-on(4) (Hptw. Bd. I, S. 1016, Z. 6 v. u.) bei Gegenwart von Natriumäthylat, neben geringer Menge der freien Säure (K., C., *B.* **35**, 2393). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 136°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in heissem Wasser und heissem Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, Aether und Ligroin. Reagirt nicht mit salpetriger Säure und Hydroxylamin. — Chlorhydrat. Schmelzp.: 95°. Dissociirt leicht.

Amid $C_8H_{10}O_2N_2 = C_7H_8ON(CO.NH_2)$. *B.* Aus 5-Cyanpseudolutidostyril (s. u.) durch Schmelzen mit KOH oder Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (M., *Soc.* **81**, 114). Aus Malonamid und 2-Aminopenten(2)-on(4) bei 160–165° (K., C., *B.* **35**, 2395). — Kleine Körner, welche sich beim Umkrystallisiren in flache Nadeln umwandeln. Schmelzpunkt 220–221° (227° corr.) (M.); 224° (K., C.). Enthält ein Molekül Krystallwasser, welches bei 110° entweicht. Leicht löslich in heissem Wasser, Chloroform, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol und Aether. Liefert durch Verseifung mit 50%iger Kalilauge Pseudolutidostyrilcarbonsäure. Löst sich in Alkalien unter Bildung von in Platten krystallisirenden Salzen. Durch Brom + Alkali entsteht 5-Aminopseudolutidostyril. — Sulfat. Nadeln. Schmelzp.: 209° (215° corr.). Schwer löslich in Wasser.

N-Acetylderivat des Amids $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_7H_8ON(CO.NH.CO.CH_3)$. *B.* Aus dem Amid (s. o.) durch Acetylirung (M., *Soc.* **81**, 115). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 279° bis 280° (290° corr.).

Nitril, **5-Cyan-2,4-Dimethylpyridon(6), 5-Cyanpseudolutidostyril** $C_8H_8ON_2 = NH<\frac{C(CH_3):CH}{CO\ \ C(CN)}>C.CH_3$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 4,8 g 2-Aminopenten(2)-on(4) mit 5 g Cyanessigsäureester (GUARESCHI, *B.* **26** Ref., 943; *C.* **1899** I, 289; vgl. auch MOIR, *Soc.* **81**, 113). Bei der trockenen Destillation von 5-Cyan-2,3,4-Trimethylpyridon(6) (S. 116) neben Methan (GU., GRANDE, *C.* **1899** II, 440). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 288–289° (unter Zersetzung) (GU.); 291° (corr.) (M., *Soc.* **81**, 105). Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aether. Wird durch Schmelzen mit KOH oder Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure hydrolysirt unter Bildung des Amids (s. o.). Durch rauchende Bromwasserstoffsäure entsteht Pseudolutidostyril (S. 101), CO_2 und NH_3 (M.). Pharmakologisches Verhalten: DEBIU, *C.* **1901** I, 582. — $Ag.C_8H_7ON_2$. Gelatinöser Niederschlag. Wandelt sich in der Wärme in Nadeln um (G.).

Nitril der 1,2,4-Trimethylpyridon(6)-Carbonsäure(5), N-Methyl-Cyandimeth
pyridon $C_9H_{10}ON_2 = CH_3.N<{C(CH_3):CH \atop CO-C(CN)}>C.CH_3$. *B.* Bei der trockenen Destill
von N-Methyl-Cyantrimethylpyridon (S. 117) durch Abspaltung von Methan (Gu., Ga
1899 II, 440). Aus Cyanessigester, Acetylaceton und Methylamin (Gu., *C* **1899** I, 2
Durch Erhitzen von 2-Aminopenten(2)-on(4) mit Cyanacetmethylamid (Moir, *Soc.*
113). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 203—204°. Pharmakologisches Verhalten:
C. **1901** I, 582.

N-Aethyl-Cyandimethylpyridon $C_{10}H_{12}ON_2 = C_2H_5.N<{C(CH_3):CH \atop CO-C(CN)}>C.C$
Prismen. Schmelzp.: 174—175° (Gu., *C.* **1899** I, 289). Pharmakologisches Verhalten:
C. **1901** I, 582.

N-Allylcyandimethylpyridon $C_{11}H_{12}ON_2 = C_3H_5N<C_5H(CH_3)_2O.CN$. Nadeln (
siedendem Wasser). Schmelzp.: 114° (Gu., *C.* **1899** I, 289).

3-Nitro-6-Oxy-2,4-Dimethylpyridincarbonsäure(5) $C_8H_8O_5N_2$ = HO C_5(
$(CH_3)_2(CO_2H)N$. *B.* Aus der Pseudolutidostyrilcarbonsäure(5) durch Nitrirung (Moir,
81, 116). — Schwer lösliche Nadeln. Schmelzp.: 225—227° (corr.). Nach Reductio
saurer Lösung giebt die Lösung mit $FeCl_3$ braune Färbung. — Die Salze sind or
gelb gefärbt.

Nitril, 3-Nitro-5-Cyanopseudolutidostyril $C_8H_7O_3N_3 = HO.C_5(NO_2)(CH_3)_2(C$
B. Aus 5-Cyanpseudolutidostyril (S. 115) durch Nitrirung (M., *Soc.* **81**, 107). — W
Platten. Schmelzp.: 263—264° (uncorr.); 272° (corr.). Die Alkalisalze sind weiss, ge
aber orangegelbe Lösungen. Beim Hydrolysiren des Nitrils mit rauchender Schwefel
und Kochen mit einem Nitrit entsteht eine Verbindung vom Schmelzp.: 282° (co
sie liefert orangefarbene Salze; ihr NH_4 Salz dissociirt beim Trocknen.

8) ***6-Oxy-2,5-Dimethylpyridincarbonsäure(3)*** $HO.C_5H(CH_3)_2(CO_2H)N$.
Durch Verseifen des Aethylesters (s. u.) (Errera, *B.* **34**, 3696). — Nadeln aus Essig
Schmilzt, rasch erhitzt, bei 300—305° (unter Zersetzung).

Aethylester $C_{10}H_{13}O_3N = C_7H_8ON(CO_2.C_2H_5)$. *B.* Beim Kochen von 2-Me
2-Cyan-3-Aethoxy-4-Carboxäthylhexanon(5)-amid(1) mit wässeriger Salzsäure (E., *B.*
3695). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 216—217°. Schwer löslich in Alkohol.

9) ***4-Oxy-2,6-Dimethylpyridincarbonsäure(3)*** $HO.C_5H(CH_3)_2(CO_2H)N$. Aeth
äthersäure, **4-Aethoxy-2,6-Dimethylnikotinsäure** $C_{10}H_{13}O_3N = (C_2H_5O)C_5H(C$
$(CO_2H)N$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von 2,6-Dimethyl-4-Chlorpyridincarbonsäure
Ester (S. 113) mit alkoholischer Natronlauge auf 170° (Michaelis, Hanisch, *B.* **35**, 3
— Nadeln mit $3H_2O$ aus Wasser. Wird partiell an der Luft, vollständig bei 98° wa
frei. Schmilzt bei 200—201°. — $Na.C_{10}H_{12}O_3N$. Krystalle aus Alkohol. Leicht lö
in Wasser. — $Ag.C_{10}H_{12}O_3N$. Prismen. — $C_{10}H_{13}O_3N.HCl$. Krystalle aus Alko
Schmelzp.: 127°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol.

10) ***2-Methyl-6-Aethylsäurepyridon(4), γ-Lutidon-ω-Carbonsäure***
$CH_3.C-NH-C.CH_2.CO_2H$
$CH.CO.CH$. *B.* Die aus dem Dichlorid der Dehydracetsäure und H
entstehende Dimethylpyroncarbonsäure (vgl. Spl. Bd. II, S. 1033, Nr. 20) wird mit Am
niak erwärmt (Collie, *Soc.* **77**, 975). — Schmelzp.: 258° (corr.). Zerfällt beim Schme
in γ-Lutidon (S. 102) und CO_2. — $Ag.C_8H_8O_3N$.

4. *Säuren $C_9H_{11}O_3N$ (*S. 156*).

3) ***4-Propylol(4²)-Pyridincarbonsäure(3)*** $CH_3.CH(OH).CH_2.C_5H_3(CO_2H)N$. **Lacton** $C_9H_9O_2N$ =

CH_2——CH
$\cdot CO.O$
N

B. Neben dem Lacton der 4-Penten(4²)-ylol(4³)-Pyridincarbonsäure(3)(?) (S. 118—119) durch 10-stdg. Erhitzen von je 1 g 4-Methylpyridincarbonsäure(3) (S. 112), Paraldehyd und Wasser auf 140—150° (Koenigs, *B.* **34**, 4339). — $(C_9H_9O_2N.HCl)_2PtCl_4$. Rothgelbe Warzen. Färbt sich gegen 240° dunkel, ist aber bei 278° noch nicht geschmolzen. — Pikrat. Krystalle (aus Essigester und Essigsäure). Schmelzp.: 143—144°.

4) ***6-Oxy-2,3,4-Trimethylpyridincarbonsäure(5)*** $HO.C_5(CH_3)_3(CO_2H)N$. Ni
Cyantrimethylpyridon $C_9H_{10}ON_2 = (CH_3)_3(CN)C_5HON$. *B.* Aus Cyanessigester, Me
acetylaceton und NH_3 (Guareschi, *C.* **1899** I, 289). — Prismen aus Alkohol. Sch
punkt: 305—306°. Liefert beim Erhitzen mit Zinkpulver 2,3,4-Trimethylpyridin (S.

neben geringen Mengen 2,3,4-Trimethyl-6-Oxypyridin (S. 106) (G., *C.* **1900 I**, 1161). Pharmakologisches Verhalten: DESIO, *C.* **1901 I**, 582.

N-Methyl-Cyantrimethylpyridon $C_{10}H_{12}ON_2 = CH_3.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{———}C(CN)}{C(CH_3):C(CH_3)}>C.CH_3$.

B. Aus Cyanessigester, Methylacetylaceton und Methylamin (G., *C.* **1899 I**, 290). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 180°. Pharmakologische Untersuchung: SABBATANI, *C.* **1899 II**, 526; D., *C.* **1901 I**, 582.

5. *Säuren $C_{10}H_{13}O_3N$ (*S. 156*).

2,3,4-Trimethyl-6-Methylolpyridincarbonsäure(5):

$$N \;/\; CH_3.C \;—\; C.CH_2.OH \;/\; CH_3.C \;—\; C.CO_2H \;/\; C.CH_3$$

B. Aus Trimethylchinolid (s. u.) beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser (WOLFF, *A.* **322**, 367). — Farblose Prismen. Schmilzt bei 169° (unter Gasentwickelung), dabei in Trimethylchinolid und Wasser zerfallend. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, Aether und Chloroform. Geht beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, langsamer beim Kochen mit Wasser, in Trimethylchinolid über. Durch Oxydation entsteht Trimethylchinolinsäure (S. 127). — **Baryumsalz.** Krystallisirt in blumenkohlartigen Formen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.C_{10}H_{12}O_3N$. Mikroskopische Nädelchen. Sehr wenig löslich selbst in kochendem Wasser.

Lacton, Trimethylchinolid $C_{10}H_{11}O_2N = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C.C:N\text{——}C.CH_2}{H_3C.C:C(CH_3).C.CO}>O$. *B.* Aus dem Pseudoxim der Ketohexyltetronsäure beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder beim Zusammenstehen mit kalter conc. Salzsäure (W., *A.* **322**, 365). Aus dem Oxim der Acetonylisopropylidenbistetronsäure durch Kochen mit verdünnter Salzsäure (W., *A.* **315**, 170). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in Benzol und warmem Alkohol, schwer in kaltem Wasser. Flüchtig mit Wasserdampf. Indifferent gegen Acetanhydrid und salpetrige Säure. Giebt, gelöst in Chloroform oder verdünnter Salzsäure, mit Brom eine zinnoberrothe Doppelverbindung, aus der beim Liegen an der Luft sowie beim Schütteln mit Wasser Trimethylchinolid regenerirt wird. Beständig gegen kalte Sodalösung und Natronlauge, beim Erwärmen damit entsteht die zugehörige Oxysäure (s. o.) (W., *A.* **322**, 367). — **Chlorhydrat.** Prismen, die bei etwa 220° in die Componenten zerfallen. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. Aus der wässerigen, stark sauer reagirenden Lösung nimmt Aether die freie Base auf. — $(C_{10}H_{11}O_2N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbrothe Prismen. In Berührung mit kaltem Wasser theilweise in seine Componenten zerfallend. — **Pikrat** $C_{10}H_{11}O_2N.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 169° (sintert bei 160°). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlormethylat des Trimethylchinolids $C_{11}H_{14}O_2NCl$. — $(C_{11}H_{14}O_2NCl)_2PtCl_4$. Prismen. Schmelzp.: 235° (Gasentwickelung). Schwer löslich in siedendem Wasser (W., *A.* **322**, 368).

Jodmethylat des Trimethylchinolids $C_{11}H_{14}O_2NJ + H_2O$. *B.* Aus Trimethylchinolid (s. o.) und CH_3J bei 3—4 stdg. Erhitzen auf 100° (W., *A.* **322**, 368). — Gelbe Prismen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 116—120°. Ziemlich leicht löslich, selbst in kaltem Wasser. Zerfällt bei 180—240° in CH_3J und Trimethylchinolid. Liefert in eiskalter wässeriger Lösung mit Ag_2O, Natronlauge oder K_2CO_3 zunächst die alkalisch reagirende echte Ammoniumbase, die bei 0° nach kurzer Zeit (augenblicklich bei Zimmertemperatur) in eine neutral reagirende Pseudoammoniumbase (s. u.) übergeht.

Pseudoammoniumbase aus dem Jodmethylat des Trimethylchinolids $C_{11}H_{15}O_3N + 3H_2O$ =

$$N.CH_3 \;/\; \genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C}{HO}>C \;—\; C.CH_2 \;/\; CH_3.C \;—\; C.CO \;(>O) \;/\; C.CH_3$$

B. Aus dem Jodmethylat des Trimethylchinolids (s. o.) durch Einwirkung von Ag_2O, Natronlauge oder K_2CO_3 bei Zimmertemperatur (W., *A.* **322**, 369). — Farblose monokline Tafeln (aus wenig heissem Wasser), 3 Mol. Krystallwasser enthaltend und an der Luft sehr langsam verwitternd. Schmelzp.: 259° (Gasentwickelung, bei 230° Gelbfärbung). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, sehr wenig in Aether, Benzol und Chloroform. Reducirt Silberlösung nicht. Reagirt nicht mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin und giebt mit Essigsäureanhydrid sowie Benzoylchlorid wenig gut charakterisirte Producte. Säuren und CH_3J verwandeln die Base wieder in die ursprünglichen Ammoniumsalze um.

6. 4-Methyl-6-Hexylpyridon (2)-Carbonsäure (3) oder 4-Hexyl-6-Methylpyridon (2)-Carbonsäure (3) $C_{13}H_{19}O_3N = (CH_3)(C_6H_{13})(HO_2C)C_5H_2ON$.

Nitril, 3-Cyanmethylhexylpyridon(2) $C_{13}H_{18}ON_2$ = $(CH_3)(C_6H_{13})(CN)C_5H_2ON$. *B.* Aus Cyanessigester, NH_3 und Acetylmethylhexylketon (GUARESCHI, *C.* **1899** I, 290). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 160°.

4. *Carbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_3N$ der Basen $C_nH_{2n-5}N$ (*S. 156*).

1. *Säuren $C_8H_7O_3N$ (*S. 156*).

2) ***3-Acetylpyridincarbonsäure(2)*** $CH_3.CO.C_5H_3(CO_2H)N$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 212, sub Nr. 2.*

3) ***α-Pyridoylessigsäure, 2-Propylon(2¹)-säure-Pyridin*** $NC_5H_4.CO.CH_2.CO_2H$. **Aethylester** $C_{10}H_{11}O_3N$ = $NC_5H_4.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Entsteht als Natriumsalz durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf ein Gemisch von Pyridincarbonsäure(2)-Aethylester (S. 108) und Essigester (PINNER, *B.* **34**, 4237). — Oel. Zersetzt sich bei der Destillation im Vacuum. Unterliegt durch HCl leicht der Ketonspaltung. Liefert mit Phenylhydrazin in ätherischer Lösung ein Hydrazon, in essigsaurer Lösung Phenylpyridylpyrazolon. Durch Einwirkung von Alkylhalogeniden auf die Natriumverbindung entstehen homologe Ester, durch Einwirkung von Jod entsteht α-Dipyridoylbernsteinsäureester. — $Na.C_{10}H_{10}O_3N$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 234° (unter Zersetzung). Giebt mit $FeCl_3$ kirschrothe Färbung. — $K.C_{10}H_{10}O_3N$. Nadeln (aus Alkohol). — $Cu(C_{10}H_{10}O_3N)_2.3H_2O$ aus Wasser. Wasserfrei aus Alkohol. Kaum löslich in Alkohol und Aceton. — $(C_{10}H_{11}O_3N.HCl)_2PtCl_4$. Rothe Tafeln. Schmelzp.: 175°.

4) ***β-Pyridoylessigsäure, 3-Propylon(3¹)-säure-Pyridin*** $NC_5H_4.CO.CH_2.CO_2H$. **Aethylester** $C_{10}H_{11}O_3N$ = $NC_5H_4.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Analog der α-Verbindung (s. o.) (PINNER, *B.* **34**, 4247). — $K.C_{10}H_{10}O_3N$. Nadeln aus Aceton. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton. Giebt in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ weinrothe Färbung. — $Cu(C_{10}H_{10}O_3N)_2$. Schleimiger Niederschlag. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser und Alkohol. — $(C_{10}H_{11}O_3N.HCl)_2PtCl_4$. Goldgelbe Krystalle.

5) ***γ-Pyridoylessigsäure, 4-Propylon(4¹)-säure-Pyridin*** $NC_5H_4.CO.CH_2.CO_2H$. **Aethylester** $C_{10}H_{11}O_3N$ = $NC_5H_4.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Analog dem α-Ester (s. o.) (PINNER, *B.* **34**, 4249). — Prismen. Schmelzp.: 54°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Färbt sich in alkoholischer Lösung durch $FeCl_3$ dunkelroth, nach Zusatz von Natriumacetat gelb. — $Na.C_{10}H_{10}O_3N$. Strohgelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $K.C_{10}H_{10}O_3N$. Gelbe Nadeln aus Aceton. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Cu(C_{10}H_{10}O_3N)_2$. Blaugrüner Niederschlag. Schmelzp.: 183–184°. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.C_{10}H_{10}O_3N$. Lichtempfindlicher Niederschlag. — $(C_{10}H_{11}O_3N.HCl)_2PtCl_4$. Orangerothe Blättchen. Schmelzp.: 156°.

2. Säuren $C_9H_9O_3N$.

1) ***α-Pyridoylmethylessigsäure, 2-Methopropylon(2¹)-säure-Pyridin*** $NC_5H_4.CO.CH(CH_3).CO_2H$. **Aethylester** $C_{11}H_{13}O_3N$ = $NC_5H_4.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des α-Pyridoylessigesters (s. o.) und CH_3J in methylalkoholischer Lösung (PINNER, *B.* **34**, 4242). Aus Pyridincarbonsäure(2) Aethylester (S. 108) und Propionsäureester bei Gegenwart von Natriumalkoholat (P.). — Liefert durch Erwärmen mit Salzsäure Aethyl-α-Pyridylketon (S. 134). — $(C_{11}H_{13}O_3N.HCl)_2PtCl_4$. Amorpher Niederschlag. Schmelzp.: 175°.

2) ***2-Methyl-6-Propylon(6¹)-säure-Pyridin*** $NC_5H_3(CH_3).CO.CH_2.CO_2H$. **Aethylester** $C_{11}H_{13}O_3N$ = $NC_5H_3(CH_3).CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus 2-Methylpyridincarbonsäure(6)-Aethylester (S. 112), Essigester und Natriumäthylat (PINNER, *B.* **34**, 4253). — Nicht destillirbar. — $Na.C_{11}H_{12}O_3N$. Hellgelbe Krystalle aus Alkohol. Leicht löslich in Wasser. — K.Ä. Nadeln (aus alkoholhaltigem Aceton).

3) ***Apokotinin*** *s. Hptw. Bd. IV, S. 859.*

3. 4-Penten(4³)-ylol(4²)-Pyridincarbonsäure(3) $C_{11}H_{13}O_3N$ =

```
N<      >·CH2.CH(OH).CH:CH.CH3.
   ·
  CO2H
```

Lacton $C_{11}H_{11}O_2N$ =

```
N<      >·CH2.CH.CH:CH.CH3 ?.
    ·        |
    CO———————O
```

B. Neben dem Lacton

der 4-Propylol(4²)-Pyridincarbonsäure(3) (S. 116), durch 10-stdg. Erhitzen von je 1 g 4-Methylpyridincarbonsäure(3) (S. 112), Paraldehyd und Wasser auf 140—150° (Königs, B. 34, 1336). — Ziemlich schwer löslich in Wasser. Die Essigesterlösung fluorescirt blau. — $CuCl_2$-Doppelsalz. Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 230—231° (unter Dunkelrothfärbung). Ziemlich leicht löslich in Wasser und verdünnter Salzsäure. — $(C_{11}H_{11}O_3N.HCl)_2PtCl_4$. Gelbrothe Krystallwärzchen. Schmelzp.: 238° (unter Zersetzung). — Pikrat. Krystalle (aus Essigester und Essigsäure). Schmelzp.: 186°.

5. *Carbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_3N$ der Basen $C_nH_{2n-5}N$ (S. 157).

1. *Säuren $C_{13}H_9O_3N$ (S. 157).

1) *3-Benzoylpyridincarbonsäure(2), β-Benzoylpikolinsäure $NC_5H_3(CO.C_6H_5).CO_2H$ (S. 157). Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat entsteht „Phenylchinolinazon" (Jeiteles, M. 22, 843). — Der Methylester schmilzt bei 91°.

Aethylester $C_{15}H_{13}O_3N = C_{13}H_8NO_3(C_2H_5)$. B. Aus Säure und Alkohol in Gegenwart von H_2SO_4 (J., M. 22, 845). Aus dem Chlorid (s. u.) und Alkohol (H. Meyer, M. 22, 116). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 108—109°.

Chlorid $C_{13}H_8O_2NCl = NC_5H_3(CO.C_6H_5).COCl$. B. Durch Einwirkung von $SOCl_2$ auf Benzoylpikolinsäure (H. M., M. 22, 116). — Schwer krystallisirend. Schmelzpunkt 137°.

S. 157, Z. 17 v. o. statt: „...orthoosazinon" lies: „...orthooxazinon".

2) *4-Benzoylpyridincarbonsäure(3), 4-Benzoylnikotinsäure $NC_5H_3(CO.C_6H_5).CO_2H$ (S. 157). Giebt bei der Oxydation in geringer Menge Isonikotinsäure (S. 110) (Fulda, M. 20, 764).

Chlorid $C_{13}H_8O_2NCl = NC_5H_3(CO.C_6H_5).COCl$. B. Durch Einwirkung von $SOCl_2$ auf Benzoylnikotinsäure (H. Meyer, M. 22, 117). — Glasartige Masse. Giebt mit Aethylalkohol Benzoylnikotinsäureäthylester (gelbliche Krystalle, Schmelzpunkt 75°).

4) 3-Benzoylpyridincarbonsäure(4) $NC_5H_3(CO.C_6H_5).CO_2H$. B. Aus Cinchomeronsäureanhydrid (S. 124) durch Erhitzen mit Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ (Kirpal, Fritsch, M. 18, 448). — Weisse Nädelchen, die sich leicht gelb farben. Schmelzp.: 210—211°. Löslich in verdünnter Salzsäure, siedendem Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol und Aether. Giebt bei der Destillation mit 2 Thln. Kalk im Vacuum Phenylpyridyl(3)-keton (Hptw. Bd. IV, S. 184), mit überschüssigem Kalk hauptsächlich Pyridin.

5) Phenyl-β-Pyridylketon-Bz-p-Carbonsäure $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_5H_4N$.

B. Aus β-Benzoylpikolinsäure-Bz-p-Carbonsäure (S. 128) durch Erhitzen auf ca. 200° (Fulda, M. 21, 988). — Blättchen. Schmelzp.: 267°. Schwer löslich in Alkohol und Wasser. $C_{13}H_9O_3N.HCl$. — $Cd(C_{13}H_8O_3N)_2 + H_2O$. — $Ag.C_{13}H_8O_3N$.

1a. β-p-Toluylpikolinsäure $C_{14}H_{11}O_3N$ =

(Pyridinring mit —CO—C_6H_4·CH_3 und ·CO_2H; N)

B. Aus Chinolinsäureanhydrid (Hptw. Bd IV, S. 161) durch Erhitzen mit Toluol bei Gegenwart von $AlCl_3$ (Just, M. 18, 452; Fulda, M. 21, 981). — Schmelzp.: 166°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, Aether und Chloroform. Wird durch 10 Mol. $KMnO_4$ bei 100° zu Terephtalsäure, durch 2 Mol $KMnO_4$ bei 30—40° zu β-Benzoylpikolinsäure-Bz-p-Carbonsäure (S. 128) oxydirt (F. M. 21, 981). — Chlorhydrat $C_{14}H_{11}O_3N.HCl$. Nadeln. — Neutrales Silbersalz $Ag.C_{14}H_{10}O_3N$. — Saures Silbersalz $Ag.C_{14}H_{10}O_3N + C_{14}H_{11}NO_3$.

Chlorid $C_{14}H_{10}O_2NCl = NC_5H_3(CO.C_7H_7).COCl$. B. Durch Einwirkung von $SOCl_2$ auf Toluylpikolinsäure (H. Meyer, M. 22, 116). — Krystalle. Giebt mit Aethylalkohol Toluylpikolinsäureäthylester (gelbe Krystalle. Schmelzp.: 58°).

Oximanhydrid, p-Tolylpyridooxazinon $C_{14}H_{10}O_2N_2 = NC_5H_3<\begin{matrix}C(C_6H_4.CH_3):N \\ CO \quad\quad\quad O\end{matrix}$.

B. Aus β-Toluylpikolinsäure mit Hydroxylaminchlorhydrat (Just, M. 18, 455). — Schmelzpunkt 217°. Unlöslich in Soda.

S. 157, Z. 19 v. u. statt: „4-Benzoylcollidincarbonsäure" lies: „3-Benzoylcollidincarbonsäure".

6. *Carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_4N$ der Basen $C_nH_{2n-5}N$ (*S. 157–160.*)

I. *Säuren $C_6H_5O_4N$ (*S. 157–159*).

5) ****Citrazinsäure*, *2, 6-Dioxypyridincarbonsäure(4)*** $NC_5H_2(OH)_2(CO_2H)$ (*S. 159*). **2,6-Dimercaptopyridincarbonsäure(4)** $C_6H_5O_2NS_2 = NC_5H_2(SH)_2.CO_2H$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von 2,6-Dichlorisonikotinsäure (S. 111) mit conc. alkoholischer KSH-Lösung auf 135° (BITTNER, *B.* **35**, 2935). — Röthlichgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 280°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — $K_2.C_6H_3O_2NS_2 + \frac{1}{2}C_2H_5.OH$. Goldglänzende Blättchen. Giebt den Alkohol bei 110° nicht ab. Sehr leicht löslich in Wasser.

Methylester $C_7H_7O_2NS_2 = NC_5H_2(SH)_2.CO_2.CH_3$. Zinnoberrothe, mikroskopische Nädelchen von obstartigem, aber unangenehmem Geruch. Schmelzp.: 156°. Wird schon von kaltem Alkali verseift (B., *B.* **35**, 2936).

6) ***4,6-Dioxypyridincarbonsäure(3)*, *Dioxynikotinsäure*** $NC_5H_2(OH)_2.CO_2H$. *B.* Durch kurzes Kochen des Aethylesters (s. u.) mit wässeriger Kalilauge (ERRERA, *B.* **31**, 1686). — Mikroskopische Nädelchen (aus viel Wasser). Schmelzp.: ca. 310°. In conc. Schwefelsäure unzersetzt löslich.

Aethylester $C_8H_9O_4N = C_6H_4NO_4(C_2H_5)$. *B.* Durch Einwirkung von NH_3 auf das aus 1 Mol. Acetondicarbonsäurediäthylester (Spl. Bd. I, S. 375), 1 Mol. Orthoameisensäureäther (Spl. Bd. I, S. 117) und 2 Mol. Essigsäureanhydrid entstehende Reactionsproduct, neben Oxytrimesinsäureester (Spl. Bd. II, S. 1195) (E., *B.* **31**, 1685). — Nadeln aus Wasser, kürzere Kryställchen aus Alkohol oder Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 213° unter Zersetzung. Schwer löslich in Benzol und Wasser, löslich in Säuren und Alkalien. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung braunroth. Reagirt nicht mit Hydroxylamin. Die Salze mit Säuren werden durch Wasser zerlegt. — $Ba(C_8H_8O_4N)_2 + 6H_2O$. Krystallinische Flocken aus Wasser. Wird bei 150° wasserfrei. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser.

Monoacetyl-4,6-Dioxypyridincarbonsäure(3)-äthylester $C_{10}H_{11}O_5N = NC_5H_2(OH)(O.CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des Aethylesters (s. u.) mit Essigsäureanhydrid (E., *B.* **31**, 1686). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 147–148°. Wird von kochendem Wasser langsam verseift.

Monobrom-4,6-Dioxypyridincarbonsäure(3) $C_6H_4O_4NBr = NC_5HBr(OH)_2.CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Aethylesters (s. u.) (ERRERA, *B.* **31**, 1687). — Krystallinisches Pulver aus Alkohol. Verkohlt bei ca. 250°, ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in Wasser.

Aethylester $C_8H_8O_4NBr = NC_5HBr(OH)_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Zufügen von Bromwasser zur kalten wässerigen Lösung des 4,6-Dioxypyridincarbonsäure(3)-Aethylesters (s. o.) (E., *B.* **31**, 1686). — Nadeln aus Weingeist, die sich am Licht gelb färben und sich bei ca. 225° zersetzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser und Benzol.

7) ***2,6-Dioxypyridincarbonsäure(3)*** [bezw. ***Dihydro-2-Oxy-6-Keto-$\Delta^{3,4}$-Pyridincarbonsäure(3)***] $NC_5H_2(OH)_2.CO_2H$. *B.* Aus dem Ester (s. u.) durch conc. Schwefelsäure (GUTHZEIT, LASKA, *J. pr.* [2] **58**, 423). — Nadeln. Schmilzt bei 197–198° in geschlossenem Rohre (bei raschem Erhitzen). Giebt keine Färbung mit KNO_2, mit $FeCl_3$ purpurviolette Färbung.

Aethylester $C_8H_9O_4N = NC_5H_4O_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Isoaconitsäureester (Spl. Bd. I, S. 415) durch conc. wässeriges Ammoniak in der Kälte (G., L., *J. pr.* [2] **58**, 420). Aus Natrium-Dioxydinikotinsäuremonoäthylester (S. 129) durch conc. Schwefelsäure (ERRERA, *G.* **27** II, 398; *B.* **31**, 1245). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 179° (unter Zersetzung) (E.); 183° (G., L.). Unlöslich oder schwer löslich in Wasser, Aether, verdünnten Säuren und wässerigem Ammoniak. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung blutroth. Na_2CO_3 löst in der Wärme, beim Abkühlen scheidet sich das Natriumsalz ab. Durch Kochen mit überschüssigem Alkali entsteht 2,6-Dioxypyridin (S. 95). Conc. Schwefelsäure verseift den Ester zur Säure. Mit Phtalsäureanhydrid verschmolzen und in Wasser gelöst, liefert es rothe Lösung, die durch NH_3 blau fluorescirt. — **Ammoniumsalz** $C_8H_{12}O_4N_2$. Hellgelbes Pulver. Schmelzp.: ca. 215°. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in conc. Säuren. Die Lösung in warmem Wasser giebt Niederschläge mit Metallsalzen. — $Na.C_8H_8O_4N$. Krystallinisches Pulver. — $Ag.C_8H_8O_4N$. Ziemlich beständiges weisses Pulver.

Aethylester der 2-Aethyläthersäure $C_{10}H_{13}O_4N = $

$$CH{<}\begin{matrix}C_2H_5O_2C.C{=}C(OC_2H_5) \\ CH.CO\end{matrix}{>}NH$$

B. Aus dem Silbersalz (s. o.) des Esters mit C_2H_5J (G., L., *J. pr.* [2] **58**, 422). — Weisse Krystalle aus Petroleumäther. Schmelzp.: 66–67°. Leicht löslich in allen indifferenten Mitteln, ausser Wasser, unlöslich in Na_2CO_3. $FeCl_3$ färbt hellgelb.

Amid der 2,6-Dioxypyridincarbonsäure(3) $C_6H_6O_3N_2 = NC_5H_4O_2.CO.NH_2$ (?). *B.* Als Nebenproduct bei der Einwirkung von NH_3 auf Isoaconitsäureester (Spl. Bd. I, S. 415) (G., L., *J pr.* [2] **58**, 427). — Schwach graue Substanz. Schmelzp.: 206° (unter Zersetzung).

4,5-Dichlor-2,6-Dioxypyridincarbonsäure(3)-äthylester $C_8H_7O_4NCl_2 = NC_5Cl_2(OH)_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Sättigung des Dioxydinikotinsäurediäthylesters (S. 129) mit Chlor in conc. Salzsäure (RUHEMANN, BROWNING, *Soc.* **73**, 286). — Farblose Tafeln (aus Alkohol). Schwer löslich in siedendem Alkohol. Schmelzp.: 248° (unter Zersetzung). Giebt mit Ferrichlorid violettrothe Färbung, mit Phenylhydrazin ein Additionsproduct (löslich in Alkohol).

Bromdioxypyridincarbonsäureäthylester $C_8H_8O_4NBr = NC_5HBr(OH)_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus 2,6 Dioxypyridincarbonsäure(3)-Aethylester (S. 120) und Bromwasser (ERRERA, *G.* **27** II, 393; *B.* **31**, 1245). Aus dem gleichen Ester und Brom in conc. Salzsäure (GUTZEIT, LASKA, *J. pr.* [2] **58**, 425). — Nadeln aus Alkohol. Färbt sich bei 210° dunkelblauschwarz, ohne zu schmelzen.

Ia. Säuren $C_7H_7O_4N$.

1) ***Dioxypikolincarbonsäure, 4,6-Dioxy-2-Methylpyridincarbonsäure (3 oder 5)*** $NC_5H(CH_3)(OH)_2.CO_2H$. **Aethylester** $C_9H_{11}O_4N = NC_7H_6O_4(C_2H_5)$. *B.* Aus je 1 Mol. Malonsäureester, β-Aminocrotonsäureester (Spl. Bd. I, S. 663) und Natriumalkoholat bei 140–150° (KNOEVENAGEL, FRIES, *B.* **31**, 768; vgl. auch *B.* **31**, 765). — Schmelzpunkt: 206—206,5°. Unlöslich in Aether und Ligroïn, schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol und Benzol, leicht in Eisessig und Chloroform, löslich in kohlensauren Alkalien und in kalter conc. Salzsäure. Giebt mit $FeCl_3$ goldgelbe bis blutrothe Färbung. Wird durch KOH oder HCl zu 4,6-Dioxy-α-Pikolin (S. 99) gespalten. — $C_9H_{11}O_4N.HCl + 8H_2O$. Schmilzt bei 152°; zersetzt sich bei höherer Temperatur.

Dioxypikolincarbonsäureäthylesterdioxim $C_9H_{13}O_4N_3$. *B.* Aus dem Ester (s. o.) und überschüssigem Hydroxylamin (KN., F., *B.* **31**, 771). — Krystalle aus Alkohol. Verkohlt bei 245–255°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol, schwer löslich in heissem Alkohol und kaltem Eisessig.

Bromdioxypikolincarbonsäureäthylester $C_9H_{10}O_4NBr = NC_7H_5BrO_4(CO_2.C_2H_5)$. *B.* Aus dem Ester (s. o.) in HCl-Lösung durch wenig Bromwasser (KNOEVENAGEL, FRIES, *B.* **31**, 770). — Krystallpulver aus Eisessig. Schmelzp.: 245° (unter Zersetzung).

2) ***2- oder 3-Methyl-5,6-Dioxypyridincarbonsäure(4)***

```
CH3.C—NH.CO
 ..       .
CH.CH.CO         oder
    .
   CO2H

   CH.NH.CO
   ..     .
CH3.C—CH.CO
       .
      CO2H
```

B. Durch alkalische Verseifung des Aethylesters (s. u.) (FEIST, *B.* **35**, 1554). — Blättchen mit $2H_2O$ (aus Wasser). Schmelzp.: 255° (unter Gasentwickelung). Leicht löslich in heissem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether, kaum in Ligroïn und Chloroform. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung braun, die wässerige hellgrün. — $K.C_7H_6O_4N$. Krystallinisch. — $Ba(C_7H_6O_4N)_2$. Sandiges Pulver. — $Ag.C_7H_6O_4N$. Flockiger Niederschlag. Nicht unzersetzt in Wasser löslich.

Aethylester $C_9H_{11}O_4N = NC_7H_6O_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Neben viel Oxamid (Spl. Bd. I, S. 759) und kleinen Mengen 2-Methylpyrrol-4,5-Dicarbonsäurediäthylester (?), durch Einleiten von Ammoniak in ein mit Aether verdünntes Gemisch äquimolekularer Mengen Oxalessigester (Spl. Bd. I, S. 372) und Monochloraceton (Spl. Bd. I, S. 502) (F., *B.* **35**, 1540, 1552). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 223°. Sublimirt unter partieller Zersetzung. Ziemlich löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, löslich in Alkalien, unlöslich in verdünnten Säuren. $FeCl_3$ färbt die sehr verdünnte, wässerige oder alkoholische Lösung smaragdgrün, nach Zusatz von Soda rosa.

Amid $C_7H_8O_3N_2 = NC_6H_6O_2.CO.NH_2$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von 1,5 g des Esters (s. o.) mit 20 ccm wässerigem Ammoniak auf 120°, neben einer braunen, sich bei 240° zersetzenden Substanz (F., *B.* **35**, 1555). — Pulver. Zersetzt sich oberhalb 280°, ohne zu schmelzen, unter theilweiser Sublimation. Unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Ammoniak. Färbt sich mit $FeCl_3$ hellgrün.

3) ***4-Methyl-2,6-Dioxypyridincarbonsäure(3)*** $NC_5H(CH_3)(OH)_2.CO_2H$. Nitril $CH_3.C{<}^{C(CN)-CO}_{CH_2.C(OH)}{>}N$, s. **Cyanmethylglutaconimid**, *Spl. Bd. I, S. 779.*

6. *Carbonsäuren C_nH

I. *Säuren $C_6H_5O_4N$ (S. 157—1

5) **Citrazinsäure, 2, 6-** .
(S. 159). **2, 6-Dimercaptopyri**
Durch 5-stdg. Erhitzen von 2,
KSH-Lösung auf 135° (BITTNE
230°. Ziemlich leicht löslich i
OH. Goldglänzende Blättchen
in Wasser.
Methylester $C_7H_7O_2NS$
Nädelchen von obstartigem,
von kaltem Alkali verseift

6) ***4, 6-Dioxypyridin***
B. Durch kurzes Kochen
31, 1686). — Mikroskopis
Schwefelsäure unzersetzt
Aethylester C_8H_9O
aus 1 Mol. Acetondicarb
äther (Spl. Bd. I, S. 117
neben Oxytrimesinsäure
kürzere Kryställchen
Zersetzung. Schwer l
färbt die wässerige L
Säuren werden durc
aus Wasser. Wird
Monoacetyl-4
(OH)(O.CO.CH_3).C
(E., *B.* 31, 1686).
Wasser langsam

Monobrom-
B. Durch Vers
Pulver aus Alk
Wasser.
Aethylest
wasser zur k
(s. o.) (E., *B.*
sich bei ca.

7) ***2, 6-D***
Pyridinca
Schwefelsä
in geschlo
$FeCl_3$ pu
Aeth
S. 415) d
Natrium
27 II,
183° (G
wässer
der W
schüs
Ester
rothe
gelbe
Säure
C_8H_8

Aus
Krys
Mitt

M. **22**, 366). Durch Erwärmen von $CH_3.N$———O
...alösung (H. Meyer, *M.* **24**, 202). —
... mit 1 Mol. H_2O. Schmilzt lufttrocken bei 151°. Leicht
... wenig in allen anderen Lösungsmitteln. Geht beim Kochen
... beim Kochen in Alkoholsuspension sehr schnell unter CO_2-
... 109) über. Spaltet beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure
... (Goldschmiedt, Hönigschmid, *B.* **36**, 1852). — $Ca(C_8H_6O_4N)_2$
... Schwer löslich in Wasser. — $Ag.C_8H_6O_4N$. Prismen.

... = $CH_3.O_2C.C_5H_3N(CH_3).O$ (CO—O-Ring). *B.* Durch Kochen von Chinolin-
... (vgl. oben) mit $CH_3.OH$ und Schütteln mit Silberoxyd (K.,
... Erhitzen von Chinolinsäure-α-Methylester (S. 122) mit CH_3J
... mit Silberoxyd (K.). Durch Einwirkung von CH_3J auf das
... methylbetaïns (s. o.) (K.). — Täfelchen. Schmelzp.: 163° (unter
... kochende Salzsäure rasch verseift.

...O_4N = $C_8H_6NO_4(C_2H_5)$. *B.* Durch Kochen von Chinolinsäure-
... (vgl. oben) mit $C_2H_5.OH$ und Schütteln mit Silberoxyd (K., *M.* **22**,
... Schmelzp.: 160° (unter Zersetzung).

...**ethylbetaïn-Amid** $C_8H_8O_3N_2 + H_2O = H_2N.CO.C_5H_3N(CH_3).O$ (CO—O-Ring)
... stdg. Stehen von Chinolinsäuremethylbetaïnmethylester (s. o.) mit
... geschlossenem Gefässe (K., *M.* **22**, 373). — Schwach gelbliche Tafeln
... zersetzt sich bei 280° (dunkelt oberhalb 200°). Sehr beständig gegen
... Kochen mit Salzsäure leicht verseift.

...161, Z. 16 v. u. statt: „alkoholischer" lies: „alkalischer".

...***carbonsäure(2,5), Isocinchomeronsäure*** (*S. 162—163*). *Die An-
... aus den Abhandlungen von Ramsay (J.* ***1877****, 436;* ***1878****, 438)* —
S. 162, Z. 2 v. u.), **Methylester, Chlorid** und **Amid** (*S. 163, Z. 3—11 v. o.*)
...streichen, da sie sich auf ***Dipikolinsäure*** (vgl. unten sub Nr. 4) *be-*
... Meyer, *B.* **36**, 618; *M.* **24**, 206.

...***dicarbonsäure(2,6), Dipikolinsäure*** $NC_5H_3(CO_2H)_2$ (*S. 163*). *B.*
...tion von α-Diamino-2,6-Diphenylpyridin mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung
...a, *B.* **30**, 1502). — *Darst.* Aus bei 137—142° siedenden Pyridinbasen:
...3, 1229. — Wird in Sodalösung durch C_2H_5J nicht verändert. Trockenes
... Kalium oder Silber reagirt mit CH_3J unter Bildung von Dipikolinsäure-
...(s. o.) (H. Meyer, *M.* **24**, 205). — **Saures Natriumsalz** $Na.C_7H_4O_4N$.
... $3H_2O$. Krystallnadeln (aus heissem Wasser), die sich an der Luft langsam
...und beim Erhitzen aufblähen (H. M.). — **Saures Kaliumsalz** $K.C_7H_4O_4N$.
...H_2O. Nadeln (Pi.). — **Neutrales Kaliumsalz** $K_2C_7H_3O_4N + 1^1/_2H_2O$.
...lich (Ramsay, *J.* **1877**, 437; vgl. H. M.). — $Ba.C_7H_3O_4N + H_2O$ (R.). —
... + H_2O (R.). — $Ag_2.C_7H_3O_4N$. Weisser, schleimiger Niederschlag (Pi.).

***Monomethylester** $C_8H_7O_4N$ (*S. 164*). a) *γ-Monomethylester $N\langle\quad\rangle\cdot CO_2.C$
CO_2H
(*S. 164, Z. 19 v. o.*). Zur Constitution vgl.: Ki., *M.* **23**, 239, 765; Ka., *M.* **23**, 681. *B.* A
Cinchomeron-4-Amidsäure(3) (s. u.) und Methylalkohol bei 100° im Rohre (Ki., *M.* **21**, 9
— *Darst.* Aus Cinchomeronsäure und absolutem Methylalkohol mit Essigsäureanhyd
(Ka., *M.* **23**, 252). — Schmilzt, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, bei 154—1
(Ki., *M.* **23**, 241 Anm.). Liefert bei längerem Erhitzen auf 154° Apophyllensäure (S. 1
Wird durch conc. wässeriges Ammoniak in Cinchomeron-4-Amidsäure(3) verwandelt (Ki.,
21, 963). Liefert beim Erwärmen mit CH_3J in methylalkoholischer Lösung und Schüt
des Reactionsproductes mit Ag_2O Cinchomeronsäuremethylbetaïnmethylester (S. 125) (
M. **23**, 769). — $Cu(C_8H_6O_4N)_2$. Durch Zusatz von Kupferacetatlösung zur Lösung in wä
rigem Ammoniak. Violette Tafeln. Unlöslich in Wasser (Ka.; vgl. Ki., *M.* **23**, 766).
Silbersalz. Mikroskopische Täfelchen und Prismen. Zerfällt bei der Destillation
Wasserstoffstrome quantitativ in Ag, CO_2 und Pyridincarbonsäure(4) Methylester (S.
(T., *M.* **21**, 448). — $C_8H_6O_4N.HCl$. Prismen. Schmelzp.: 185° (Ka.).

b) β-Monomethylester $N\langle\quad\rangle\cdot CO_2H$ (Zur Constitution vgl.: Ka., *M.* **23**, 6
$CO_2.CH_3$
B. Aus dem Dimethylester (s. u.) und der berechneten Menge methylalkoholisch
Kali (Ka., *M.* **23**, 255, 683). — Schmelzp.: 182° (Ki., *M.* **23**, 934). Reagirt mit N
unter Bildung von Cinchomeron-3-Amidsäure(4) (s. u.). Liefert bei der trockenen De
lation Pyridin, CO_2, Nikotinsäuremethylester (Hptw. Bd. IV, S. 144), Cinchomeronsä
Cinchomeronsäure-γ-Monomethylester (s. o.) und Apophyllensäure (S. 125). Das Silber
ergiebt, trocken destillirt, etwas Pyridin und Nikotinsäuremethylester (Ka., *M.* **23**, 6
— $K.C_8H_6O_4N$. Tafeln. — $Cu(C_8H_6O_4N)_2$. Aus dem Kaliumsalz und Kupferacetat. H
blaue Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $Ag.C_8H_6O_4N$. Nadeln, die sich am L
und beim Trocknen dunkler färben.

Dimethylester $C_9H_9O_4N = NC_5H_3(CO_2.CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäure
in die methylalkoholische Lösung des Cinchomeronsäure-γ-Monomethylesters (s. o.) in
Siedehitze (Ka., *M* **23**, 254). — Im Vacuum unzersetzt siedendes Oel (Ki., *M.* **20**, 7
Liefert bei der Verseifung mit methylalkoholischem Kali Cinchomeronsäure-β-Monometh
ester (s. o.) (Ka.). — $C_9H_9O_4N.HCl$. Schmelzp.: 141° (Ki.).

***Diäthylester** $C_{11}H_{13}O_4N = NC_5H_3(CO_2.C_2H_5)_2$ (*S. 164*). *B.* Aus α-Carbocinc
meronsäure-3,4-Diäthylester (S. 132) durch Erhitzen für sich oder mit salzsäurehaltig
Alkohol (Rist, *M.* **18**, 223).

***Cinchomeronsäurediäthylesterjodäthylat** $C_{11}H_{13}O_4N.C_2H_5J$ (*S. 164*). *B.* D
Erhitzen von α-Carbocinchomeronsäure-3,4-Diäthylester (S. 132) mit C_2H_5J auf 110° (
M. **18**, 233).

***Cinchomeronsäureanhydrid** $C_7H_3O_3N = NC_5H_3(CO)_2O$ (*S. 164*). *Darst.*: Ka
M. **23**, 252. — Schmelzp.: 78°. Verhalten zu CH_3J: Ka., *M* **23**, 261; Ki., *M.* **23**, 7

Cinchomeronsäure-γ-Methylester-β-Chlorid $C_8H_6O_3NCl = NC_5H_3(CO_2.CH_3)^4$
$(COCl)^3$. *B.* Durch Einwirkung von $SOCl_2$ auf Cinchomeronsäure-γ-Methylester (s
(H. M., *M.* **22**, 583). — Nadeln. Schmelzp.: 183° im offenen, 180° im geschlosse
Röhrchen (unter Zersetzung).

***Cinchomeronamidsäure** $C_7H_6O_3N_2$ (*S. 164*). a) *4-Amidsäure(3) $N\langle\quad\rangle\cdot CO.N$
CO_2H
(*S. 164*). Zur Constitution vgl.: Ki., *M.* **23**, 239. — *Darst.* Aus Cinchomeronsä
γ-Monomethylester (s. o.) durch conc. wässeriges Ammoniak (Ki., *M.* **21**, 963). — Pris
tische Tafeln mit $1 H_2O$. Schmelzp.: 170°. Geht beim Schmelzen unter Gasentwickel
und Erstarren in das Cinchomeronimid (S. 125) über, das dann bei 225° schmi
Wird durch Methylalkohol bei 100° im Rohre in den γ-Monomethylester verwand
Liefert bei der Behandlung mit Natriumhypobromit γ-Aminonikotinsäure (Ki.,
23, 242).

b) 3-Amidsäure(4) $NC_5H_3(CO.NH_2)^3(CO_2H)^4$. *B.* Durch 1-stdg. Einwirkung v
20 ccm kaltem n-Kali auf 3 g Cinchomeronimid (S. 125) und Fällen mit 2 ccm rauchend
Salzsäure (Gabriel, Colman, *B.* **35**, 2841). Aus Cinchomeronsäure-β-Methylester (s.
und NH_3 (Ki., *M.* **23**, 934). — Spitzrhombische Kryställchen aus Wasser. Schmi
rasch erhitzt, gegen 200° unter Aufschäumen und Bildung von Cinchomeronimid. Lie
mit alkalischer Bromlösung 3-Aminopyridincarbonsäure(4). — $Ag.C_7H_5O_3N_2$. Wei
Krystallpulver.

Z. 10 v. u.)). *Darst.* Durch
IV, S. 164, Z. 3 v. o.) auf
1359, 2832 Anm.). —
von n-Kali zu
rauchender
Durch

or-
oder
atrium-
ers über-

oxycopasolin

2844, 3847).

onitrosocinchomeron-

etaïn
Durch
ster (S. 124)
Cinchomeron-
nge beim Er-

CO
$\cdot CO_2H$
$CH_3.N$ - - O

Aus dem Jodmethylat, welches aus
entsteht, durch Schütteln mit Ag_2O in wässe-
omeronsäure in Sodalösung durch Erwärmen
Darstellung vgl.: SKRAUP, PICCOLI, *M.* 23, 274.
M. 23, 770.
methylester $C_8H_9O_4N$ =
dem Jodmethylat, welches aus Cinchomeronsäure-

durch Schütteln mit Ag_2O in methylalkoholischer
Erwärmen von Cinchomeronsäure-γ-Monomethylester
scher Lösung und Schütteln des Reactionsproductes
chlose Prismen (aus CH_3OH). Zersetzungsp.: 218°.
in warmem Alkohol, fast unlöslich in Aether.
säure-β-Methylesters $C_9H_{10}O_4NJ$ =

β-Monomethylester (S. 124) und CH_3J bei 100° in

23, 258). — Gelbe Nadeln aus Methylalkohol.
ser und Methylalkohol.
äure-γ-Methylesters $C_9H_{10}O_4NJ$ =

nchomeronsäure-γ-Monomethylester (S. 124) und

sung neben geringen Mengen Apophyllensäure
23—224°.
Hptw. Bd. IV, S. 164.

[illegible] $(CO_2H)_2$ (*S. 166—167*).

[illegible] ***carbonsäure(2,3), Lepidinsäure*** (*S. 167*). *Darst.* [illegible] 0,2 g KJ, 0,1 g amorphen Phosphor und 2 ccm [illegible] *B.* **31**, 801).

[illegible] NCl = $NC_5HCl(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Durch Oxyd[illegible] zu Bd. IV, S. 817) mit $KMnO_4$ (Besthorn, Byv[illegible] aus Wasser. Sintert bei 85°; schmilzt etwas über [illegible] dann wieder fest und zersetzt sich bei 183—184°. Wird [illegible] löslich in Alkohol, Aether und Wasser. Die wäss[illegible] gefärbt: durch $FeCl_3$ wird nach einiger Zeit ein hellge[illegible] von HJ + P zu Lepidinsäure reducirt.

[illegible] ***carbonsäure(3,5).*** *B.* Aus γ-Pikolintetracarbonsäure (S. [illegible] der [illegible] Menge Eisessig auf 130° (Wolff, *A.* **322**, 377). [illegible] Nädelchen aus siedendem Wasser. Schmilzt, rasch erhitzt, [illegible] entwickelung. Schwer löslich in Aether und Chloroform, zie[illegible] Wasser und Alkohol, leicht in Salzsäure. Giebt keine Eisenoxydulsalzreac[illegible]

[illegible] ***Malonsäure*** $NC_5H_4.CH(CO_2H)_2$. **2,3,5-Trichlorpyridyl-4-Ma[illegible]** [illegible] $C_{12}H_{12}O_4NCl_3$ = $NC_5HCl_3.CH(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2,3,4,5-Te[illegible] bei Einwirkung von Natriummalonsäureäthylester (Sell, Doo[illegible] Farblose Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 63—64°. Leicht löslic[illegible] Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Durch Hydrolyse entsteht 2,3,5-[illegible] essigsäure (S. 112). — $K.C_{12}H_{11}O_4NCl_3$. Farblose Krystalle.

[illegible] Säuren $C_9H_9O_4N$ (*S. 167—168*).

[illegible] ***Dimethylpyridindicarbonsäure(3,5)*** $NC_5H(CH_3)_2(CO_2H)_2$ (*S. 167*). [illegible] pyridintricarbonsäure (S. 133) beim Erhitzen mit Wasser auf 170° (Wo[illegible] — Prismen (aus Wasser), die wasserfrei bei 256° sintern und sich bei [illegible] entwickelung zersetzen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alko[illegible] bei der Destillation ziemlich glatt in CO_2 und 2,4-Dimethylpyridin (S. 101).

[illegible] ***2,6-Dimethylpyridindicarbonsäure(3,5), Lutidindicarbonsäure*** N[illegible] (*S. 167—168*). *Diäthylester $C_{13}H_{17}O_4N$ = $NC_5H(CH_3)_2(CO_2.C_2H_5)_2$ (*S.* [illegible] *B.* Bei der trockenen Destillation von Hydrocollidindicarbonsäureester (S. [illegible] Dihydrolutidindicarbonsäureester (Hptw. Bd. IV, S. 370), sowie von Hydrolut[illegible] carbonsäureester (S. 78—79) (Guareschi, Grande, *C.* **1899** II, 440). Beim Erhitzen [illegible] dindicarbonsäureester mit Palladiummohr auf 220—265° neben hexahydri[illegible] (S. 46—47), sowie Behandeln des ersteren mit conc. Salzsäure in der Kälte (Kn[illegible] Fuchs, *B.* **35**, 1789). Durch Erhitzen eines äquimolekularen Gemenges [illegible] acetessigäther (Spl. Bd. I, S. 423). Ammoniumacetat und Eisessig (C[illegible] vgl. Höchster Farbw., D.R.P. 79863; *Frdl.* IV, 1134). Aus Aethoxymethy[illegible] ester (Spl. Bd. I, S. 317) durch Erhitzen mit β-Aminocrotonsäureester (Spl. B[illegible] — Nadeln (aus $CH_3.OH$). Schmelzp.: 73°. Kp_{18}: 179°; Kp_{40}: 206° (M[illegible] **33**, 1114). Löslich in 18 Thln. Petroleumäther bei 17°. Wird in der Kälte d[illegible] $KMnO_4$ nicht verändert. — Platindoppelsalz. Goldgelbe Krystalle. Schmelzp.: [illegible]
*Pikrat. Schmelzp.: 119—120°.

Die *labile Modification (*S. 168, Z. 28—33 v. o.*) *ist zu streichen* (Kn., F.).

Dihydrazid $C_9H_{13}O_2N_5$ = $NC_5H(CH_3)_2(CO.NH.NH_2)_2$. *B.* Durch 12—15-stdg. [illegible] des Diäthylesters (s. o.) mit Hydrazinhydrat (M., *B.* **33**, 1115). — Prismen [illegible] Alkohol. Schmelzp.: 228° (unter geringer Zersetzung). 100 g siedender Alkohol l[illegible] Hydrazid, 100 g Wasser von 18° lösen etwa 8.9 g. Schwer löslich in siede[illegible] Ligroin, Benzol und Aether. Aus Wasser krystallisiren Nadeln der Zusammense[illegible] $C_9H_{13}O_2N_5$ + H_2O, die bei 105—110° wasserfrei werden. — $(C_9H_{13}O_2N_5)_2.3HCl$ + [illegible] Schmelzp.: 251° (unter Aufschäumen). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Dibenzalderivat des Dihydrazids $C_{23}H_{21}O_2N_5$ = $NC_5H(CH_3)_2(CO.NH.N:CH.C_6[illegible]$ Krystalle aus Eisessig. Schmilzt oberhalb 300°. Sehr wenig löslich (M., *B.* **33**, 111[illegible]

Diacetonverbindung des Dihydrazids $C_{15}H_{21}O_2N_5$ = $NC_5H(CH_3)_2[CO.NH[illegible]$ $C(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Schütteln des Dihydrazids (s. o.) mit Aceton und Wasser (M., *B.* [illegible] 1116). — Weisser Niederschlag. Schmelzp.: 298° (unter Aufschäumen). Sehr wenig lös[illegible]

Lutidindicarbonsäureazid $C_9H_7O_2N_7$ = $NC_5H(CH_3)_2\left(CO.N<\begin{matrix}N\\ \vdots\\ N\end{matrix}\right)_2$. *B.* Aus [illegible] Dihydrazid (S. 120) und Natriumnitrit in n-Salzsäure bei 0—5° (M., *B.* **33**, 1117). — We[illegible] Pulver. Verpufft bei 70—80°.

4. *Säuren $C_{11}H_{11}O_4N$ (S. 168—170).

1) ***2,4,6-Trimethylpyridindicarbonsäure, Collidindicarbonsäure*** $NC_5(CH_3)_3(CO_2H)_2$ (S. 168—170). ***Diäthylester** $C_{14}H_{19}O_4N = NC_5H_9(CO_2.C_2H_5)_2$ (S. 169). — *Trijodid des Jodhydrats $C_{14}H_{19}O_4N.HJ.J_2$ (*S. 169, Z. 6 v. u. irrthümlich mit der Formel $C_{14}H_{19}NO_4.HJ.J_2$ aufgeführt*). Schwarze, monokline Tafeln (SEBALDT, *Z. Kr.* 33, 603).

2) ***3-Aethyl-4-Methylpyridindicarbonsäure(5,6)*** $NC_5H(CH_3)(C_2H_5)(CO_2H)_2$. **2-Chlor-3-Aethyl-4-Methylpyridindicarbonsäure(5,6)** $C_{10}H_{10}O_4NCl = NC_5Cl(CH_3)(C_2H_5)(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Bz-Oxy-2-Chlor-3-Aethyl-4-Methylchinolin (Spl. zu Bd. IV, S. 339) mit $KMnO_4$ in der Kälte, neben harzigen Producten (BIJVANCK, *B.* 31, 2152). — Krystalle aus Wasser. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung giebt mit $FeSO_4$ eine gelbe Fällung, mit $FeCl_3$ eine gelbbraune Trübung.

3) ***2,3,4-Trimethylpyridindicarbonsäure(5,6), Trimethylchinolinsäure*** $NC_5(CH_3)_3(CO_2H)_2$. *B.* Man führt (3 Thle.) Trimethylchinolid (S. 117) durch Aufkochen mit einer Lösung von (1,2 Thln.) Aetzkali in (25 Thln.) Wasser in die zugehörige Oxysäure über und oxydirt diese nach dem Erkalten durch (3,6 g) $KMnO_4$ in 10%iger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (WOLFF, *A.* 322, 371). — Wasserhelle Prismen oder Säulen (aus siedendem Wasser oder Alkohol), aus Wasser mit 1 Mol. H_2O krystallisirend. Schmilzt bei 194—195° unter CO_2-Entwickelung; wird wieder fest und schmilzt dann nochmals gegen 230°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform, leichter in heissem Wasser oder Alkohol. Durch Erhitzen für sich oder mit Wasser entsteht 2,3,4-Trimethylpyridincarbonsäure(5) (S. 113). Wird in conc. wässeriger Lösung durch Eisenoxydulsalz nicht gefärbt. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht 2,4-Dimethylpyridintricarbonsäure (S. 133).

7a. Dicarbonsäure einer Base $C_7H_9ONS_2$.

2-Furyldihydrothiazindicarbonsäure(4,6) $C_9H_9O_5NS_2$ = $HO_2C.CH—NH—CH.CO_2H$ / $S.CH(C_4H_3O).S$

Dinitril, **2-Furyl-4,6-Dicyandihydrodithiazin** $C_9H_7ON_3S_2$ = $NC.CH—NH—CH.CN$ / $S.CH(C_4H_3O).S$. *B.* Aus Chrysean und Furfurol in Alkohol (HELLSING, *B.* 33, 1775). — Braune Schuppen aus Alkohol. Schmelzp.: 184° (unter Zersetzung).

8. *Säuren $C_nH_{2n-7}O_5N$ und $C_nH_{2n-9}O_5N$ der Basen $C_nH_{2n-5}N$ (S. 171—174).

2. *Säuren $C_7H_5O_5N$ (S. 172—174).

1) ***4-Oxypyridindicarbonsäure(2,6), Chelidamsäure*** $NC_5H_2(OH)(CO_2H)_2$ (S. 172—173). Schmelzp.: 248° (H. MEYER, *M.* 24, 204). Wird durch Alkyljodid in Sodalösung nicht angegriffen.

*Diäthylester $C_{11}H_{13}O_5N = NC_5H_2(OH)(CO_2.C_2H_5)_2$ (*S. 172*). *B.* Aus trockenem chelidamsaurem Natrium und C_2H_5J (H. M., *M.* 24, 204). — Die wasserfreie Substanz ist ein farbloser, bei —20° noch nicht erstarrender Syrup.

3) ***6-Oxypyridindicarbonsäure(2,5), α-Oxyisocinchomeronsäure*** $NC_5H_2(OH)(CO_2H)_2$ (*S. 173*). Stufenweise Dissociation: WEGSCHEIDER, *M.* 23, 635.

S. 173, Z. 4 v. u. statt: „$C_7H_{15}N_2O_5$" lies: „$C_7H_6N_2O_5$".

5) ***Pyridon(4)-Dicarbonsäure(3,5)*** $OC<\begin{matrix}HO_2C.C:CH\\HO_2C.C:CH\end{matrix}>NH$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen ihres Diäthylesters (s. u.) mit conc. Salzsäure auf 165° (ERRERA, *B.* 31, 1691). — Krystalle, die an der Luft oder beim Benetzen mit Wasser porzellanartig werden. Schmelzpunkt ca. 315° (unter Braunfärbung und Entwickelung von CO_2). Schwer löslich in Wasser. Färbt sich nicht mit $FeCl_3$.

Diäthylester $C_{11}H_{13}O_5N = NC_5H_3O(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einwirkung von NH_3 auf das Reactionsproduct aus 1 Mol. Acetondicarbonsäure, 2 Mol. Orthoameisensäureester und 4 Mol. Essigsäureanhydrid, neben Oxytrimesinsäuretriäthylester und 4,6-Dioxypyridincarbonsäure(3)-Aethylester (S. 120) (E., *B.* 31, 1690). — Nadeln (aus viel Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 251°. Unlöslich in Wasser und Benzol, schwer löslich in Alkohol, leicht in Alkalien und conc. Säuren.

2. *Säuren $C_8H_7O_4N$ = NC.H ... $CO_2H)_2$ (*S. I*

5) **4-Methylpyridindicar*... kocht 0,2 g 6-Chlorlepidinsäure ... wasserstoffsäure 4–5 Stunden ...

6-Chlorlepidinsäure ... von 2-Chlor-5- oder 7-Oxy ... *B.* 31, 800). — Prismen ... im Krystallwasser, ... 110° wasserfrei. Z. ... Lösung wird ... Niederschla...

... -*Oxy-α-I* ... 3 Aethyle ... 120 (Ekm ... Blättchen ... Liefert ... moniakal ...

6) *4-M*... beim F... Kryst... 282 ... sei ...

…iss der achtundvierzigsten Lieferung,

…IV, S. 61—174 des Hauptwerkes.

[illegible] Juli 190[illegible]

[illegible] Hamburg.

[illegible]-chemische Labora-[illegible]

[illegible] für organisch-chemi-[illegible]

[illegible] Preis M 2.–.

ERGÄNZUNGSBÄNDE

ZUR DRITTEN AUFLAGE DES

HANDBUCHS

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

F. BEILSTEIN.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT,

REDIGIERT VON

PAUL JACOBSON.

NEUNUNDVIERZIGSTE LIEFERUNG

(ERGÄNZUNGSBAND IV, LIEFERUNG 3).

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

COMMISSIONSVERLAG VON LEOPOLD VOSS IN HAMBURG.

1905.

Benachrichtigung! Die P. T. Abonnenten, welche die Ergänzungsbände als Mitglieder der [illegible] chemischen Gesellschaft beziehen, wollen gefl. bei **Adressen-Veränderungen** über [illegible] Adresse der **Verlagsbuchhandlung** ***Leopold Voss*** *(Hamburg,* Hohe Bleichen 34) genaue Mittheilung [illegible]. *Nur hierdurch können Unregelmässigkeiten in der Zustellung der Lieferungen vermieden werden.*

Reclamationen *beliebe man an die* ***Geschäftsstelle der Deutschen chemischen Gesellschaft*** *(Berlin W. 10,* ***Sigismundstrasse*** *4) zu richten.*

Verzeichniss der vorkommenden Abkürzungen.

1. Abkürzungen der Litteratur-Quellen.

- A. = LIEBIG's Annalen der Chemie.
- A. ch. = Annales de chimie et de physique.
- Am. = American chemical Journal.
- Am. Soc. = Journal of the American chem. Society.
- A. Pth. = Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie.
- Ar. = Archiv der Pharmacie.
- B. = Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
- B. Ph. P. = Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie.
- Bl. = Bulletin de la société chimique de Paris.
- C. = Chemisches Centralblatt.
- C. r. = Comptes rendus de l'Académie des sciences.
- Ch. I. = Chemische Industrie.
- Ch. Z. = Chemiker Zeitung.
- Chem. N. = Chemical News.
- D. = DINGLER's polytechnisches Journal.
- D.R.P. = Patentschrift des Deutschen Reiches.
- El. Ch. Z. = Elektrochemische Zeitschrift.
- Fr. = FRESENIUS' Zeitschrift für analytische Chemie.
- Frdl. = FRIEDLÄNDER's Fortschritte der Theerfarbenfabrikation. Berlin. Springer.
- G. = Gazzetta chimica italiana.
- H. = HOPPE-SEYLER's Zeitschrift für physiologische Chemie.
- J. = Jahresbericht der Chemie.
- J. pr. = Journal für praktische Chemie.
- J. Th. = Jahresbericht der Thierchemie.
- L. V. St. = Landwirthschaftliche Versuchsstationen.
- M. = Monatshefte für Chemie.
- P. C. H. = Pharmaceutische Centralhalle.
- P. Ch. S. = Proceedings of the chemical Society.
- Ph. Ch. = Zeitschrift für physikalische Chemie.
- R. = Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
- R. A. L. = Atti della reale Accademia dei Lincei Rendiconti.
- Soc. = Journal of the chemical society of London.
- W. = WIEDEMANN's Annalen der Physik.
- Z. = Zeitschrift für Chemie.
- Z. a. Ch. = Zeitschrift für anorganische Chemie.
- Z. Ang. = Zeitschrift für angewandte Chemie.
- Z. B. = Zeitschrift für Biologie.
- Z. El. Ch. = Zeitschrift für Elektrochemie.
- Z. Kr. = Zeitschrift für Krystallographie.
- Ж. = Journal der russischen chemischen Gesellschaft.

2. Fernere Abkürzungen.

- a. = asymmetrisch.
- B. = Bildung.
- conc. = concentrirt.
- corr. = corrigirt.
- D. = Dichte.
- D^{15} = Dichte bei 15°.
- D^{15}_4 = Dichte bei 15° bezogen auf Wasser v. 4°.
- Darst. = Darstellung.
- Hptw. = Hauptwerk (3. Aufl. v. BEILSTEIN's Handbuch der organ. Chemie).
- i. D. = im Dampf.
- K = Elektrolytische Dissociationsconstante.
- Kp = Siedepunkt.
- Kp_{740} = Siedepunkt unter einem Drucke von 740 mm.
- n (in Verbindung mit Namen) = normal.
- n (in Verbindung mit Zahlen) = Brechungscoëfficient.
- % = Procent.
- %ig = procentig.
- rac. = racemisch.
- s = symmetrisch.
- s. o. = siehe oben.
- s. u. = siehe unten.
- Schmelzp. = Schmelzpunkt.
- Spl. = Supplement (Ergänzungsband).
- V. = Vorkommen.
- v. = benachbart.
- verd. = verdünnt.
- m = meta.
- o = ortho.
- p = para.

Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk

(BEILSTEIN's Handbuch der organischen Chemie. III. Auflage.)

1. Ein Stern * vor dem Namen der Verbindung (im Ergänzungsband) bedeutet, dass die Verbindung schon im Hauptwerk an der entsprechenden Stelle beschrieben ist.
2. Die in Klammern gesetzten, *cursiv gedruckten Zahlen* hinter den mit * bezeichneten Verbindungen im Ergänzungsbande geben die Seite an, auf welcher die gleiche Verbindung im entsprechenden Bande des Hauptwerks zu finden ist.
3. Findet man im Texte eine *geschweifte Klammer*: {...}, so bedeutet dies, dass die an die Klammer sich unmittelbar anschliessenden Angaben nur Ergänzungen zu denjenigen Sätzen des Hauptwerkes sind, welche durch die innerhalb der Klammer aufgeführten Stichworte bezeichnet sind.
4. In den *Seitenüberschriften* findet man in fetter Cursivschrift innerhalb geschweifter Klammern diejenigen Seiten des Hauptwerkes angegeben, zu welchen die auf der betreffenden Seite des Ergänzungsbandes befindlichen Ergänzungen gehören.
5. *Berichtigungen zum Hauptwerk* sind in Cursiv-Schrift gesetzt.

[illegible] $ON(CO_2.CH_3)_2$. Nadeln aus [illegible] M. 21, 986).

[illegible] on-p-Carbonsäure [illegible] Hydroxylamin (F., [illegible] 300°. Schwer [illegible]

$C.C_6H_4.CO_2H$ / N / O / N CO

[illegible] u. s. w. **der Basen** $C_nH_{2n-5}N$ (*S. 174–178*).

[illegible]

[illegible] *arbonsäure(3,5), Dioxydinikotinsäure* $NC_5H_5O_6$ [illegible] äthylester $C_9H_9O_6N = NC_5H_3O_2(CO_2H)(CO_2.C_2H_5)$. *B.* [illegible] durch 2 Mol. NaOH (Errera, *G.* **27** II, 393; *B.* **31**, 1244). — [illegible], *B.* **32**, 781). — $Na.C_9H_8O_6N + 2H_2O$. Nadeln (aus heissem [illegible] löslich in kaltem Alkohol und Wasser.

[illegible] $C_{11}H_{13}O_6N = NC_5H_3O_2(CO_2.C_2H_5)_2$ (*S. 174*). *B.* Aus Cyancarboxyl[illegible] äthylester (Spl. Bd. I, S. 689) durch NaOH (E., *G.* **27** II, 393; *B.* **31**, 1243). [illegible] entsteht durch Kochen von α,γ-Dicyanglutaconsäureester (Spl. Bd. I, S. 687) [illegible] (E., *B.* **31**, 1242; G., *B.* **32**, 779). Durch längeres Kochen des Dicyan[illegible] onsäureesters mit verdünnter Salzsäure (Ruhemann, Browning, *Soc.* **73**, 284). — [illegible] lose Nadeln. Schmelzp.: 202° (R., B.); 199° (E.). Durch Sättigen seiner salzsauren Lösung mit Chlor entsteht 4,5-Dichlor-2,6-Dioxypyridincarbonsäure(3)-Ester (S. 121). Wird von NH_3 in Aether oder Benzol sofort als Ammonsalz gefällt (Hantzsch, Dollfus, *B.* **35**, 243). — $*NH_4.C_{11}H_{12}O_6N$. Weisse Nädelchen. Sehr wenig löslich. Wird von kochender 50%iger Essigsäure nicht zersetzt (G.). — $Na.C_{11}H_{12}O_6N + 2H_2O$ (E.) — $Cu(C_{11}H_{12}O_6N)_2$. Hellgelbe Masse (G.). — $*Ag.C_{11}H_{12}O_6N$. Seideglänzende Masse (G.). — Phenylhydrazinsalz $C_{11}H_{13}O_6N.N_2H_3C_6H_5$. Farblose Nadeln. Schwer löslich in heissem Alkohol. Zersetzt sich bei 198° (R., B.).

Isomeres des Diäthylesters $C_{11}H_{13}O_6N$, nach G., *B.* **26**, 2805 als **Imid des Dicarboxyglutaconsäurediäthylesters** $NH<^{CO.CH(CO_2.C_2H_5)}_{CO-C(CO_2.C_2H_5)}>CH$, nach E., *B.* **34**, 3700 als **Isoimid** $O<^{CO——C(CO_2.C_2H_5)}_{C(:NH).CH(CO_2.C_2H_5)}>CH$ aufzufassen. — *B.* Beim Einleiten von NH_3-Gas in eine kalte 5%ige Lösung von Aethoxylcumalindicarbonsäurediäthylester $C_7HO_4(C_2H_5)_3$ in Benzol (G., *B.* **26**, 2795). Man krystallisirt den Niederschlag aus kaltem Benzol um. — Glaswollähnliche Masse (aus Aceton). Schmilzt bei 179–180°, dabei in 2,6-Dioxypyridin-3,5-Dicarbonsäureester (s. o.) übergehend. 1 Thl. löst sich bei 22° in 410 Thln. absoluten Alkohol, 2200 Thln. Aether, 175 Thln. Aceton, 277 Thln. Eisessig, 3200 Thln. Benzol. Geht beim Behandeln mit heissen Lösungsmitteln in Dioxypyridindicarbonsäureester über. Heisse Natronlauge spaltet NH_3 ab. Wird durch $FeCl_3$ gelb gefärbt. Liefert beim Stehen mit Anilin Anilinomethylenmalonanilsäureester. Wird durch NH_3 in Aether oder Benzol nicht gefällt (Hantzsch, Dollfus, *B.* **35**, 244).

S. 174, Z. 14 v. u. statt: „Aethoxylpyridondicarbonsäureester" lies: „Aethoxylpyrondicarbonsäureester".

Monamid der 2,6-Dioxypyridindicarbonsäure(3,5) $C_7H_6O_5N_2 = NC_5H_3O_2(CO_2H)(CO.NH_2)$. *B.* Man kocht das Amidnitril (s. u.) mit überschüssiger Kalilauge (E., *B.* **33**, 2976). — Nadeln. Schmelzp.: 218° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Alkohol und Wasser.

S. 175, Z. 8 v. o. statt: „260" lies: „262".

Amidnitril $C_7H_5O_3N_3 = NC_5H_3O_2(CN).CO.NH_2$. *B.* Das Monoammoniumsalz entsteht, wenn man das Ammoniumsalz des Dioxydicyanpyridins (s. u.) in warmer conc. Schwefelsäure löst und dann mit Wasser fällt (E., *G.* **27** II, 412; *B.* **33**, 2973). — Ammoniumsalz $C_7H_8O_3N_4 + \frac{1}{2}H_2O$ (im Spl. Bd. I, S. 788 als Triamid der α-Cyan-α'-Carboxylglutakonsäure beschrieben). Gelbe Krystalle (aus Wasser). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkalien.

Dinitril, 2,6-Dioxy-3,5-Dicyanpyridin $C_7H_3O_2N_3 = NC_5H_3O_2(CN)_2$. *B.* Das Monoammoniumsalz entsteht aus Cyanacetamid (Spl. Bd. I, S. 701) mit Natriumäthylat und $CHCl_3$ (E., *G.* **27** II, 412; *B.* **33**, 2973). — Ammoniumsalz $C_7H_6O_2N_4$ (im Spl. Bd. I, S. 779 als Dicyanglutaconamid beschrieben). Gelbe Blättchen oder Nadeln aus [illegible]. Schmelzp.: über 280° (unter Zersetzung). Krystallisirt aus Salzsäure unzersetzt.

[illegible]-Aethylester der N-Aethyl-6-Oxypyridon(2)-Dicarbonsäure(3,5), N-Aethyl-[illegible]o-α'-Oxy-$\Delta^{2,4}$-Dihydropyridin-β'-Carboxäthyl-β-Carbonsäure $C_{11}H_{13}O_6N$ =

'-Diketo-Δ^3-Tetrahydropyridin-β,β'-Dicarbonsäurediäthylester (s. u.) (B., *A.* eim Erhitzen von Dicarboxylglutaconsäureester (Spl. Bd. I, S. 444) mit Anilin . — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 197°. Löslich bei 20° in 5800 Thln. Thln. Aether, 150 Thln. absolutem Alkohol und 48 Thln. Benzol, unlöslich 'asser, leicht löslich in verdünnter Kalilauge und verdünntem Ammoniak, isser Na_2CO_3-Lösung. Wird durch NH_3 in Aether sofort als Ammonsalz egensatz zu dem Isomeren vom Schmelzp.: 147°, s. u.) (HANTZSCH, D., *B.* 35, durch $FeCl_3$ tiefrothviolett gefärbt. Liefert beim Kochen mit Anilin eine bei ende Verbindung $C_{26}H_{19}O_4N_3$ (?). — $Ag.C_{17}H_{16}O_6N$. Flockiger Niederschlag. Verbindung $C_{17}H_{17}O_6N$, nach BAND, *A.* 285, 115 als N-Phenyl-Δ^3-Tetrahydropyridin-β,β'-Dicarbonsäurediäthylester $C_2H_5.O_2C$. $C_6H_5)$—$CO_2.C_2H_5)$>CO, nach ERRERA (*B.* 34, 3700) als Isoïmid —C($CO_2.C_2H_5$)$_5$).CH($CO_2.C_2H_5$)>CH aufzufassen. *B.* Bei $^1/_4$-stdg. Stehen von 10 g zer-Aethoxylcumalindicarbonsäureester (Spl. Bd. I, S. 445) mit 10 ccm Anilin, ge-m Aether (B., *A.* 285, 108). Aus 1 g 6-Aethoxylcumalindicarbonsäureester, ccm Eisessig, und 8 g Anilin, gelöst in 30 ccm Essigsäure von 25% + 30 ccm *A.* 285, 149). Aus dem gleichen Ester und wässeriger Anilinlösung (B.) — us Chloroform + Aether). Schmelzp.: 147°. Löslich in 480 Thln. Aether, in hln. absolutem Alkohol und in 4600 Thln. Ligroïn, leicht löslich in Benzol , sehr leicht in Chloroform. Geht beim Schmelzen wie auch beim Erhitzen in N-Phenyl-6-Oxydihydropyridon(2)-Dicarbonsäureester (s. o.) über. Mit eht Anilinomethylenmalonanilsäureester (Spl. Bd. II, S. 232).

lester der N-Phenyl-6-Aethoxypyridon(2)-Dicarbonsäure(3,5) $C_{19}H_{21}O_6N$ $O_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz $Ag.C_{17}H_{16}O_6N$ (s. o.) und C_2H_5J (B., *A.* — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 115°.

Dioxypyridindicarbonsäure(3,4), Dioxycinchomeronsäure NC_5H

Monoäthylester $C_9H_9O_6N$ = ochen von Dioxy-β-Carbocincho-riäthylester (S. 133) mit 2 Mol.-Wasser gelösten Natriumhydrats CIAROSCO, *B.* 34, 3707). — Na-h oberhalb 215° bräunen. Schwer Wasser und Alkohol, unlöslich in

[Formel: $CO_2.C_2H_5$, CO_2H, HO, OH, N — oder — CO_2H, $CO_2.C_2H_5$, HO, OH, N]

lester $C_{11}H_{13}O_6N$ = $NC_5H(OH)_2(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen des Isoimids oxylaconitsäuretriäthylester mit 3 Thln. Salzsäure (D: 1,06) (E., P., *B.* 34, Propylentetracarbonsäureester, welcher durch Condensation von Malonester adicarbonsäureester entsteht, und starkem Ammoniak bei 4—5-tägigem Kochen STAPLETON, *Soc.* 77, 250). — Blättchen. Schmelzp.: 157° (E., P.); 161—162° . auch R., *B.* 34, 4165). Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Giebt mit Rothviolettfärbung. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Citrazinsäure (vgl. S.).

erinsäure $C_{16}H_{13}O_7N$ =

[Formel: $CH_3.O$, $CH_3.O$, CO, CO_2H, CO_2H, N]

8). Leitfähigkeit: 100 K = 1,08 (Ver-= 256); = 1,20 (Verdünnung v = 512) 18, 466). Stufenweise Dissociation: WEG-f. 23, 635. Bei der Einwirkung von + H_2SO_4 auf Papaverinsäure entsteht ylester (s. u.) und der Dimethylester (Hptw. Bd. IV, S. 176). Bei der Halb-les Papaverinsäuredimethylesters entsteht der β- und γ-Monomethylester. Bei ung von $CH_3.OH$ auf Papaverinsäureanhydrid (Hptw. Bd. IV, S. 177) entsteht omethylester (s. u.) wenig γ-Monomethylester (W., *M.* 23, 384).

ylester $C_{17}H_{15}O_7N$ = $C_{16}H_{12}NO_7.CH_3$ (*S. 176*). a) *β-Derivat, β-Ester hmelzp.: 156,5°. K = 0,39 (W., *M.* 23, 334; vgl. auch K., *M.* 18, 465).

Derivat, γ-Methylester (*S. 176*). *B.* Bei $3^1/_2$-stdg. Kochen von 1,8 g ure mit 15 ccm Holzgeist und 7 Tropfen Vitriolöl (GOLDSCHMIEDT, K., *M.* 18, melzp.: 195,5—197°. K = 0,61 (W., vgl. auch K., *M.* 18, 466).

ylester $C_{18}H_{17}O_7N$ = $C_{16}H_{12}NO_7.C_2H_5$. *B.* 2 g Papaverinsäure und 15 ccm lkohol werden mit einigen Tropfen conc. Schwefelsäure erwärmt (K., *M.* 18, isse Nädelchen. Schmelzp.: 184°.

[illegible]

...N)$_3$. Gelatinös. Unlöslich. — $Ag_2.C_6H_4O_6N$. Schwerer krystallinischer Niederschlag.

...tidindicarbonsäuren $C_{10}H_9O_6N = NC_5(CH_3)_2(CO_2H)_3$ (*S. 181*).

...2,4-Dimethylpyridintricarbonsäure $C_{10}H_9O_6N + 2H_2O$ (*S. 181*). *B.* Durch ...on der Trimethylchinolinsäure (S. 127) mittels $KMnO_4$ bei Wasserbadwärme ..., *A.* **322**, 374). — Prismen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 218° (Gasentwicke-... Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leichter in heissem Wasser, ... und verdünnter Salzsäure, sehr wenig in Aether und Chloroform. Giebt mit ...iumeisenoxydulsulfat schwach gelbrothe Färbung, die auf Zusatz von $FeCl_3$ ver-...det. Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 170° in 2,4-Dimethylpyridindicarbon-...5) (S. 126) über.

10a. 2,6-Dioxypyridintricarbonsäure(3,4,5) $C_8H_5O_8N$.

...äthylester, Dioxy-β-Carbocinchomeronsäureester $C_{14}H_{17}O_8N = NC_5(OH)_2$ ...H$_5$)$_3$. *B.* Beim Kochen des isomeren Isoimids vom Dicarboxylaconitsäuretriäthyl-... mit absolutem Alkohol (Errera, Perciabosco, *B.* **34**, 3706). — Nadeln (aus Benzol ...oleumäther). Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in Alkohol. Bildet mit 1 Mol.-Gew. ...eine beständige, in Wasser sehr leicht lösliche Natriumverbindung. Beim Kochen ...er Lösung von 2 Mol.-Gew. NaOH entsteht Dioxycinchomeronsäuremonoäthyl-... 131).

...Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_8N$ der Pyridinbasen (*S. 181—182*).

...-Methylpyridintetracarbonsäure, γ-Pikolintetracarbonsäure $C_{10}H_7O_8N + ... = NC_5(CH_3)(CO_2H)_4 + 2H_2O$ (*S. 182*). *B.* Neben Pyridinpentacarbonsäure (Hptw. ... S. 182) und etwas Oxalsäure bei Oxydation der 2,3,4-Trimethyl-6-Methylol-...carbonsäure(5) (S. 117) mit der entsprechenden Menge $KMnO_4$ (Wolff, *A.* **322**, ...). — Schmelzp.: 200° (Gasentwickelung). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in ... und Chloroform. Giebt mit Ammoniumferrosulfat eine rothe, auf Zusatz von $FeCl_3$ ...windende Färbung. Geht beim Erhitzen mit der zehnfachen Menge Eisessig auf ... 4-Methylpyridindicarbonsäure(3,5) (S. 126) über.

14. *Ketone der Basen $C_nH_{2n-5}N$ (*S. 183—186*).

...tone C_7H_7ON (*S. 183*).

...Methyl-α-Pyridylketon $NC_5H_4.CO.CH_3$ (*S. 183*). *B.* Durch Erhitzen des α-Pyri-...gesters (S. 118) mit verdünnter Salzsäure bis zum Aufhören der CO_2-Entwickelung ..., *B.* **34**, 4240). — Kp: 188—189°. — $C_7H_7ON.HCl$. Zerfliesslich. Schmelzp.: ...5° (unter Zersetzung). — $(C_7H_7ON.HCl)_2PtCl_4$. Gelbrothe Prismen. Schmelzp.:

[illegible]

***Papaverinsäuremethylbetaïn** $C_{17}H_{15}O_7N$ *(S. 177)* (zur C SCHMIEDT, HÖNIGSCHMID, *B.* **36**, 1851). — Spaltet beim Kochen m nicht nur die O-Methylgruppe, sondern partiell auch die N-Meth *B.* **36**, 1853).

10. *Tricarbonsäuren der Pyridinbasen $C_nH_{2n-11}O_6N$ *(S. 178–181)*.

I. *Säuren $C_8H_5O_6N = NC_5H_2(CO_2H)_3$ *(S. 178–180)*.

1) ***Pyridintricarbonsäure(2,3,4), α-Carbocinchomerons** der Oxydation von 1,7 g 2,3,4-Trimethylpyridin (S. 106) mit $KMnO_4$ 1161). — *Darst.* Man fällt aus einer Lösung von 200 g Cinchon S. 631) in 20 L. Wasser durch etwas mehr als die berechnete Meng in fein vertheiltem Zustande aus, trägt in die auf 40–60° erwärm $KMnO_4$ inkleinen Portionen ein, erhitzt schliesslich zum Kochen, filtri neutralisirt es nach dem Erkalten nahezu mit verdünnter Schwefelsäu keit unter häufigem Entfernen der ausfallenden Salze zum dünnen Carbocinchomeronsäure durch verdünnte Schwefelsäure (1 + 1) in Fr sie aus mit H_2SO_4 angesäuertem Wasser um (CAMPS, *Ar.* **240**, 35 unter CO_2-Verlust in die Cinchomeronsäure (S. 123) über. Liefert handlung mit HCl und Alkohol, als auch bei der Behandlung m Alkohol nur den Dialkylester, welcher weder durch Natriumäthyl saures Natrium, noch durch PCl_5 und Alkohol in den Trialkylest kann. Liefert bei der Behandlung mit HCl und Alkohol neben ih den Cinchomeronsäurediäthylester (S. 124) (RIKT, *M.* **18**, 223).

S. 178, Z. 11 v. o. statt: „204" lies: „201".

S. 178, Z. 9 v. u. Die Formeln müssen lauten: „$C_{10}H_6NO_6$ =

Trimethylester $C_{11}H_{11}O_6N = NC_5H_2(CO_2.CH_3)_3$. *B.* Aus von $SOCl_2$ auf den Dimethylester (Hptw. Bd. IV, S. 178) mit *M.* **22**, 585). — Nädelchen (aus Essigäther). Schmelzp.: 97°. — liche Nadeln. Schmelzp.: 68°.

3,4-Diäthylester $C_{12}H_{13}O_6N = NC_5H_2(CO_2H)(CO_2.C_2H_5)_2$. Dimethylester (Hptw. Bd. IV, S. 178) neben Cinchomeronsäu *M.* **18**, 223). — Weisse Krystallkörnchen aus Benzol. Schmelz Alkohol, Essigester, Aceton, Chloroform und Benzol, schwer durch Erhitzen für sich oder mit salzsäurehaltigem Alkohol ester verwandelt. Liefert beim Erhitzen mit C_2H_5J Cinchomer (S. 124). — $C_{12}H_{13}O_6N.HCl$. Schmelzp.: 142°.

Triäthylester $C_{14}H_{17}O_6N = NC_5H_2(CO_2.C_2H_5)_3$. *B.* (s. o.) (H. M., *M.* **22**, 586). — Flüssig. Kp: 300–305°. Schmelzp.: 61°. Schwer löslich in conc. Salzsäure.

Diamid $C_8H_7O_4N_3 = NC_5H_2(CO.NH_2)_2.CO_2H$. *B.* S der Einwirkung von NH_3 auf den 3,4-Diäthylester (s. Ammoniumsalz $C_8H_{10}O_4N_4$ zersetzt sich über 300°, ohn Erhitzen unter Verlust von Wasser und NH_3 in Pyri $C_8H_5O_3N_3$ verwandelt.

6-Chlorcarbocinchomeronsäure $C_8H_4O_6NCl$ + 2 *B.* Aus 6-Chlor-2,4-Dimethylpyridincarbonsäure(3)-Aethy (COLLIE, LEAN, *Soc.* **73**, 591). — Schmelzp.: 212° (corr Giebt mit Zinn und Salzsäure Carbocinchomeronsäure.

3-Aethylester der 6-Chlorcarbocinchomeron säure $C_{10}H_8O_6NCl + 3H_2O$ = *B.* Aus 6-Chlor-2,4-Dimethylpyridincarbonsäure(3)-Aeth ester (S. 112) durch Permanganat (C., L., *Soc.* **73**, 5 — Schmelzp.: 169° (corr.) — Saures Kalium- $K.C_{10}H_7O_6NCl$.

*S. 178, Z. 2 v. u. statt: „**Carbondinikotin säure**".*

6) ***Pyridintricarbonsäure(3,4,5), β-Carb** 261° tritt kein Schmelzen, sondern Verkohlung ei

72°. Kp_{760}: 315° (T.). Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in heissem Wasser. Sehr schwache Base, deren Salze leicht hydrolytisch gespalten werden. — $(C_{12}H_9ON.HCl)_2PtCl_4$. Nadeln. — Pikrat $C_{12}H_9ON.C_6H_3O_7N_3$. Kryställchen vom Schmelzpunkt. 160°. Viel schwerer löslich in Alkohol als die α-Verbindung (s. u.).

Oxime $C_{12}H_{10}ON_2 = C_6H_5.C(:N.OH).C_5H_4N$. Es entstehen zwei γ-Benzoylpyridinoxime. Vorherrschend sind Prismen vom Schmelzp.: 176—177°. Daneben bilden sich wenig Kryställchen vom Schmelzp.: 152—153° (T.).

3) ***Phenyl-α-Pyridylketon*** $C_6H_5.CO.C_5H_4N$. *Darst.* Durch Oxydation von 2-Benzylpyridin (Spl. zu Bd. IV, S. 378) in neutraler Lösung mittels $KMnO_4$ (TSCHITSCHIBABIN, *Ж.* 33, 701, *C.* 1902 I, 206). — Kp_{763}: 317°. D^{20}_{20}: 1,1558. D^0_0: 1,1710. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in heissem Wasser. Erstarrt nicht bei — 20°. Sehr schwache Base. Alle Salze werden leicht hydrolytisch gespalten. — $(C_{12}H_9ON.HCl)_2PtCl_4$. Krystallaggregate. — Pikrat $C_{12}H_9ON.C_6H_3O_7N_3$. Aus den Componenten in alkoholischer Lösung. Rhombische Prismen vom Schmelzp.: 130°. Leichter löslich in Alkohol als die γ-Verbindung (s. o.).

Oxime $C_{12}H_{10}ON_2 = C_6H_5.C(:N.OH).C_5H_4N$. Es entstehen 2 α-Benzoylpyridinoxime. Würfel vom Schmelzp.: 150—152° und Tetraëder vom Schmelzp.: 165—167°. Beide Formen entstehen gleichzeitig. Wird bei der Darstellung ein grosser Hydroxylaminüberschuss verwandt, so sind die Würfel vorherrschend; Trennung durch Auslese (T.).

5a. Ketone $C_{13}H_{11}ON$.

1) ***2-Phenacylpyridin, ω-α-Pyridylacetophenon*** $NC_5H_4.CH_2.CO.C_6H_5$. **p-Nitro-ω-α-Pyridylacetophenon** $C_{13}H_{10}O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.CO.CH_2.C_5H_4N$. *B.* Durch Zutropfen einer Lösung von 3 g CrO_3 in 4 g Wasser + 20 g Eisessig zu einer warmen Lösung von 10 g p-Nitrophenyl-α-Pikolylalkin (Spl. zu Bd. IV, S. 378) in 150 g Eisessig (KNICK, *B.* 35, 1165). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 160°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in Wasser. — $C_{13}H_{10}O_3N_2.HCl$. Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 219°. — $C_{13}H_{10}O_3N_2.HCl.HgCl_2$. Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 77°. — $2C_{13}H_{10}O_3N_2.H_2PtCl_6$. Rothe Nadeln aus Wasser. Schmilzt bei 181°. Zersetzt sich bei 187°. — Pikrat $C_{13}H_{10}O_3N_2.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 175°.

Oxim $C_{13}H_{11}O_3N_3 = NO_2.C_6H_4.C(:N.OH).CH_2.C_5H_4N$. Krystalle. Schmelzp.: 152° (K., *B.* 35, 1165). — $C_{13}H_{11}O_3N_3.HCl$. Hellgelbe Nadeln. Schwärzt sich bei 195°. Schmilzt bei 209°.

2) 3-***p-Toluylpyridin, p-Tolyl-β-Pyridylketon*** $NC_5H_4.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus p-Toluylpikolinsäure (S. 119) durch Erhitzen im Oelbade (JUST, *M.* 18, 458). — Schmelzpunkt. 78°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr wenig in Wasser und Petroleumäther. — Chlorhydrat. Nadeln. — $(C_{13}H_{11}ON.HCl)_2PtCl_4$.

Oxim $C_{13}H_{12}ON_2 = NC_5H_4.C(:N.OH).C_6H_4.CH_3$. Schmelzp.: 167° (J., *M.* 18, 458).

5b. Phenäthyl-α-Pyridylketon $C_{14}H_{13}ON = NC_5H_4.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$.

B. Durch Erwärmen des Natrium-α-Pyridoylessigesters (S. 118) mit Benzylchlorid und Kochen des erhaltenen Oeles mit Salzsäure (PINNER, *B.* 34, 4244). — Nicht unzersetzt destillirbar. — $(C_{14}H_{13}ON.HCl)_2PtCl_4$. Rhombische Blättchen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 188°. — Pikrat. Schmelzp.: 129°.

α-Pyridyl-o-Nitrophenylmilchsäureketon $C_{14}H_{12}O_4N_2 = NC_5H_4.CO.CH_2.CH(OH).C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch Zufügen 1%iger Natronlauge zu einer gekühlten Lösung von Methyl-α-Pyridylketon (S. 133) und o-Nitrobenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 9) in verdünntem Alkohol (C. und A. ENGLER, *B.* 35, 4063). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 106°. Leicht löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn und Wasser. Liefert mit conc. Natronlauge viel Indigblau (Spl. Bd. II, S. 945), neben trans-o-Nitrostyryl-α-Pyridylketon (S. 136). — $HgCl_2$-Doppelsalz. Schmelzp.: 164°. — Platinsalz. Schmelzp.: 179° (unter Zersetzung). — Chromat. Schmelzp.: 141° (unter Zersetzung).

5c. Styryl-α-Pyridylketon $C_{14}H_{11}ON = NC_5H_4.CO.CH:CH.C_6H_5$.

B. Durch Schütteln einer Suspension von 2 g Methyl-α-Pyridylketon (S. 133) mit 1,9 g Benzaldehyd in 100 ccm Wasser mit 5 ccm 10%iger Natronlauge (C. u. A. ENGLER, *B.* 35, 4061). — Grünlichgelbe Blättchen (aus Alkohol oder Ligroïn). Schmelzp.: 75°. Vereinigt sich beim Erwärmen mit 2 Mol. Methylpyridylketon zum Benzal-Bis-Methyl-α-pyridylketon (S. 137). — Chlorhydrat. Gelbgrün. Schmelzp.: 150—153°. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Gelb. Verfärbt sich bei 140°. Schmilzt bei 173°. — $(C_{14}H_{11}ON.HCl)_2PtCl_4$. Tiefgelber, krystallinischer Niederschlag.

[illegible] $C_{\ldots}H_{12}O_{\ldots}N_{2}$. a) cis-Modification $\begin{matrix} NC_5H_4.CO.C.H \\ NO_2.C_6H_4.C.H \end{matrix}$ [illegible]

[illegible] Natronlauge auf eine unter 0° abgekühlte Lösung [illegible] und 3,7 Thln. o-Nitrobenzaldehyd (Spl. B. II [illegible] Indigblau (Spl. Bd. II, S. 945) und der trans-Mod[illegible] [illegible] 35, 4064). — Grüne Blättchen aus Alkohol. Schm[illegible] [illegible] Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligr[illegible] [illegible] Niederschlag. Zersetzt sich bei 180°.

[illegible] $\begin{matrix} NC_5H_4.CO.C.H \\ H.C.C_6H_4.NO_2 \end{matrix}$. *B.* Bei der Einwirkung von 2 [illegible] Natronlauge auf eine unter 0° abgekühlte Lösung von 5 Th[illegible] [illegible] und 0,3 Thln. o-Nitrobenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 3) [illegible] *B.* 35, 4065). Durch Einwirkung wasserentziehender Mit[illegible] [illegible] auf α-Pyridyl-o-Nitrophenylmilchsäureketon (S. 135) (C.[illegible] [illegible] Nadeln oder Warzen aus Alkohol. Schmelzp.: 141°. Leicht lösl[illegible] [illegible] Die alkoholische Lösung liefert beim Kochen mit Natronlauge [illegible] Indigblau (Spl. Bd. II, S. 945). — Chlorhydrat. Schmelz[illegible] [illegible] $N_2.HCl)_2PtCl_4$. Dunkelgelber, krystallinischer Niederschlag. Zers[illegible] [illegible] — $C_{14}H_{10}O_3N_2.HAuCl_4$. Dunkelgelber Niederschlag. — Pikrat. Zers[illegible] [illegible] — Tetra(?)-bromid. Grünliche Nädelchen aus Alkohol. Färbt sich [illegible] [illegible] Schmilzt bei 120°.

6. *Ketone $C_9H_9O_2N$ (S. 185—186).

[illegible] *3-Butylidion(3¹,3³)-Pyridin, β-Acetoacetylpyridin* $NC_5H_4.CO.CH_2.CO.C[illegible]$ *B.* [illegible] Condensation des Nikotinsäureäthylesters (S. 108) mit Aceton bei Gegenw[illegible] von Natriummethylat in ätherischer Lösung (FERENCZY, *M.* 18, 673). — Nadeln. Schme[illegible] punkt: 53° (uncorr.). Kp_{15}: 171°. Flüchtig. Leicht löslich in Benzol, Aether, Alko[illegible] und Aceton. Färbt sich mit $FeCl_3$ in wässeriger und alkoholischer Lösung intensiv ro[illegible] Zerfällt in alkalischer Lösung schon bei mässigem Erwärmen in Aceton und Nikotin-s[illegible] (S. 108), liefert durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig einen Ketonalkohol $C_9H_{11}O[illegible]$ (s. u.). — $C_9H_9O_2N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 92°. — $C_9H_9O_2N.HCl.HgCl_2$. Schmelz[illegible] 124—125°. Geht durch Umkrystallisiren aus Alkohol in $C_9H_9O_2N.HgCl_2$ (Schmelzp.: 1[illegible] bis 110°) über. — $(C_9H_9O_2N.HCl)_2PtCl_4$. Krystalle. Zersetzt sich bei 173—175°. — [illegible] $C_9H_8O_2N$ [illegible] *B.* Beim Versetzen der conc. alkoholischen Lösung der Base mit der [illegible] [illegible] Menge Natriumäthylat in einer Kältemischung. Weisse Nadeln. Leicht lösl[illegible] in Wasser.

Dioxim $C_9H_{11}O_2N_3 = NC_5H_4.C(:NOH)CH_2.C(:NOH)CH_3$. *B.* Bei achttägigem Steh[illegible] lassen einer Lösung des β-Acetoacetylpyridins (1 Mol.) in verdünnter Natronlauge (2 Mo[illegible] mit einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (2 Mol.) (F., *M.* 18, 679). — Schme[illegible] punkt: 79°. Leicht löslich in Wasser.

Ketonalkohol aus β-Acetoacetylpyridin, 3-Butylolonpyridin $C_9H_{11}O_2N$ = $NC_5H_4.CH(OH).CH_2.CO.CH_3$ oder $C_5H_4N.CO.CH_2.CH(OH).CH_3$. *B.* Bei Behandlung v[illegible] β-Acetoacetylpyridin mit Zinkstaub + Eisessig (F., *M.* 18, 681). — Nadeln. Schmel[illegible] punkt: 115—117°. — $C_9H_{11}O_2N.HCl.AuCl_3$. Krystallpulver. Sehr wenig löslich in Was[illegible] und HCl. Schmelzp.: 143—145°.

Verbindung C_8H_9ON. *B.* Bei der Destillation des β-Acetoacetylpyridins (F., [illegible] 18, 682) über Zinkstaub in kleiner Menge. — Coniinartig riechendes Oel. Schwer lösl[illegible] in Wasser. Kp.: 210—220°. — $C_8H_9ON.HCl.AuCl_3$.

3) *4-Butylidion(4¹,4³)-Pyridin, γ-Acetoacetylpyridin* $NC_5H_4.CO.CH_2.CO.CH[illegible]$ *B.* Durch Einwirkung von $NaOC_2H_5$ auf eine ätherische Lösung von Isonikotinsäuree[illegible] (S. 110) und Aceton (TSCHERNE, *M.* 22, 616). — Nadeln. Schmelzp.: 62°. Kp_{15}: 14[illegible] bis 147°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in Wasser. D[illegible] alkoholische Lösung giebt mit $FeCl_3$ dunkelrothe Färbung. — $(C_9H_9O_2N.HCl)_2PtCl_4$. Ro[illegible] braune Blättchen. Zersetzungsp.: 228°.

Anil $C_{15}H_{14}ON_2 = NC_5H_4.CO.CH_2.C(:N.C_6H_5).CH_3$. *B.* Durch Kochen einer Lösu[illegible] von γ-Acetoacetylpyridin in absolutem Alkohol mit Anilinchlorhydrat (T., *M.* 22, 62[illegible] — Gelbliche Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 103—104°. Leicht löslich in Aeth[illegible] Benzol, Alkohol und in verdünnter Salzsäure mit rother Farbe, unlöslich in Wass[illegible] Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure entsteht 2-Methyl-4-Pyridylchinolin (Spl. [illegible] Bd. IV, S. [illegible]).

Monoxim $C_9H_{10}O_2N_2 = NC_5H_4.CO.CH_2.C(:NOH).CH_3$. *B.* Durch Einwirkung v[illegible] Hydroxylaminchlorhydrat auf die Lösung des γ-Acetoacetylpyridins in verdünntem Alk[illegible]

B. Aus Methenylbisacetylaceton (Spl. Bd. I, S. 545) und conc. wässerigem ...k (CLAISEN, A. 297, 71; D.R.P. 79863; Frdl. IV, 1134). Beim Einleiten von ...r Säure in die eisgekühlte, alkoholische Lösung von Diacetyldihydrolutidin (S. 80) ..., B. 30, 2297). — Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 72° (SCH.); 73—74° (CL.). ...lich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in siedendem Wasser. — $(C_{11}H_{13}O_2N.$ ...$)_2 + 2H_2O$. Stäbchen. Schmelzp.: 179°. — $C_{11}H_{13}O_2N.HCl.AuCl_3$. Nadeln (aus ...r Salzsäure). Schmelzp.: 167°. — $C_{11}H_{13}O_2N.HNO_3$. Compacte Krystalle aus ... Schmelzp.: 117° (unter Zersetzung). — Pikrat $C_{11}H_{13}O_2N.C_6H_3N_3O_7$. Nadeln.

...enyl-α-Pyridyldiketon, α-Pyridoylbenzoyl, Benzazil $C_{12}H_9O_2N = C_6H_5.$ ...C_5H_4N. *B.* Durch mehrtägige Einwirkung, zuletzt unter Erwärmen auf 60—70°, ...conc. Salpetersäure auf 2 g 1-Phenyl-2-α-Pyridyläthandiol (Spl. zu Bd. IV, S. 378) ...o, KRÖNER, B. 36, 124). — Prismen. Schmelzp.: 78—79°. Leicht löslich in ... und Aether. — $C_{12}H_9O_2N.HCl$. Prismatische Krystalle (aus conc. salzsaurer ...). Schmelzp.: 124—125°. — Pikrat $C_{12}H_9O_2N.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 87°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzoylacetopyridin, Benzoyl-γ-Pyridoylmethan $C_{14}H_{11}O_2N = NC_5H_4.$ ...$CO.C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von $NaO.C_2H_5$ auf eine ätherische Lösung von ...säure (S. 110) und Acetophenon (TSCHERNE, M. 22, 622). — Farblose Nadeln ...roin). Schmelzp.: 80°. Kp_{18}: 233°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, un... Wasser. Die alkoholische Lösung giebt mit $FeCl_3$ tiefrothe Färbung. Wird ...dünnte Säuren und Alkalien leicht zersetzt. — $C_{14}H_{11}O_2N.HCl$. Grünlichgelbe ...(aus verdünnter Salzsäure). Schwer löslich in Alkohol und Wasser. — $C_{28}H_{24}O_4N_2$. Dunkelgelbes, krystallinisches Pulver. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

...anhydrid $C_{14}H_{10}ON_2 = NC_5H_4.C\lessdot\begin{matrix}CH:C.C_6H_5\\ N \quad \dot{O}\end{matrix}$ oder $NC_5H_4.C\lessdot\begin{matrix}CH.C.C_6H_5\\ O—\ddot{N}\end{matrix}$.

...h Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf die absolute alkoholische Lösung ...oylacetopyridins (T., M. 22, 624). — Weisse Blättchen. Schmelzp.: 165°. Leicht ... Benzol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser, sowie in wässeriger ...koholischer Kalilauge. Wird durch Kalilauge und verdünnte Säuren auch bei ... Kochen nicht zersetzt.

...zal-Bis-Methyl-α-pyridylketon $C_{21}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5.CH(CH_2.CO.C_5H_4N)_2$. *B.* ...Condensation von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 2 Mol.-Gew. Methyl-α-Pyridylketon ... in verdünntem Alkohol mittels 10%iger Natronlauge (C. u. A. ENGLER, B. 35, ...). Durch Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Styryl-α-Pyridylketon (S. 135) mit 2 Mol.-Gew. ...-Pyridylketon (C. u. A. E.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 152°. Vereinigt ... Alkohol + NaOH mit Styrylpyridylketon zum Dibenzal-Tris-Methyl-α-pyridyl...(s. u.). — $HgCl_2$-Doppelsalz. Schmelzp.: 122°. — Platinsalz. Schmelzp.: 206°.

...benzal-Tris-Methyl-α-pyridylketon $C_{35}H_{29}O_3N_3 = \begin{matrix}C_6H_5.CH\lessdot\begin{matrix}CH_2.CO.C_5H_4N\\ CH.CO.C_5H_4N\end{matrix}\\ C_6H_5.CH\lessdot CH_2.CO.C_5H_4N\end{matrix}$.

o-Nitrostyryl-α-Pyridylketon $C_{14}H_{10}O_3N_2$. a) cis-Mo[illegible]

B. Durch Einwirkung kalter, 10%iger Natronlauge auf [illegible]
von 3 Thln. Methyl-α-Pyridylketon (S. 133) und 3,7 Thl[illegible]
S. 9) in verdünntem Alkohol, neben Indigblau (Spl. [illegible]
fication (s. u.) (C. u. A. ENGLER, *B.* 35, 4064). — Gr[illegible]
punkt: 153°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Ae[illegible]
— Platinsalz. Hellgelber Niederschlag. Zersetz[illegible]

b) trans-Modification $NC_5H_4.CO.CH$ / $H.C.C_6H_4$ [illegible]

3 Vol. kalter 10%iger Natronlauge auf eine [illegible]
Methyl-α-Pyridylketon (S. 133) und 0.3 Th[illegible]
50 Vol. Alkohol (C. u. A. E., *B.* 35, 4065. [illegible]
(conc. Natronlauge, Acetanhydrid) auf α-P[illegible]
A. E.). — Hellgelbe Nadeln oder Warzen [illegible]
in Benzol und Aceton. Die alkoholisch[illegible]
Uebersättigen mit HCl Indigblau (s[illegible]
163°. — $(C_{14}H_{10}O_3N_2.HCl)_2PtCl_4$. [illegible]
sich bei 174°. — $C_{14}H_{10}O_3N_2.HAu$[illegible]
sich bei 152°. — Tetra(?)-brom[illegible]
112° dunkler. Schmilzt bei 12[illegible]

6. *Ketone $C_9H_9O_3N$ (*S.* [illegible]

2) ***3-Butyldion(3¹, 3²)*** [illegible]
B. Durch Condensation [illegible]
von Natriummethylat in [illegible]
punkt: 85° (uncorr.) [illegible]
und Aceton. Färbt [illegible]
Zerfällt in alkalisch[illegible]
(S. 108), liefert da[illegible]
(s. u.). — $C_9H_9O_3N$ [illegible]
123—125°. Geht [illegible]
bis 110°) über [illegible]
$C_9H_8O_2N$. *B.* [illegible]
rechneten Men[illegible]
in Wasser [illegible]

Dioxim [illegible]
lassen [illegible]
mit [illegible]
punkt [illegible]

K[illegible]
NC_5H[illegible]
p-A[illegible]

15[illegible]

indolium-Salze. Chlorid $C_{16}H_{26}NCl = C_8H_8N(C_4H_9)_2Cl$. —
Schmelzp.: 208° (SCHOLTZ, B. 31, 426). — $C_{16}H_{26}NCl.AuCl_3$.
mid $C_{16}H_{26}NBr$. B. Aus o-Xylylenbromid (Spl. Bd. II,
Bd. I, S. 609) in $CHCl_3$-Lösung (SCH., B. 31, 426). —
leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich
mit conc. Ammoniak auf 200° in symm. Diisobutyl-
41) über (SCH., B. 31, 1705).

Pentamethylendihydroisoindolium - Salze.
$CH_2.CH_2$ / $CH_2.CH_2$ >CH_2. — $(C_{13}H_{18}NCl)_2PtCl_4$. Orange-

verkohlen (SCHOLTZ, B. 31, 425). — $C_{13}H_{18}NCl$.
(SCHO.). — Bromid $C_{13}H_{18}NBr$. B. Aus
ridin (SCHO., B. 31, 424; PARTHEIL, SCHU-
Cl_3 + Aether). Schmelzp.: 234°. Gegen
Schütteln mit Ag_2O entsteht eine stark
mack. Beim Erhitzen mit secundären
Basen ausgetauscht (SCHO.). Setzt sich
ndpiperidin (Spl. zu Bd. IV, S. 641)
auf 200° in Pentamethylenxylylen-
– $HgCl_2$-Doppelsalz. Nadeln.
ter Verkohlung). — Goldsalz.
N<$CH_2.CH_2$ / $CH_2.CH_2$>CH_2. B. Beim

engen* Lösung des o-Xylylen-
Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 92°.
Aceton.

Chlorid $C_{16}H_{24}NCl = C_6H_4(CH_2)_2>N(Cl).C_8H_{16}$. B.
von feuchtem Ag_2O auf das Bromid (s. u.) erhältlichen syrup-
(SCHO., Ar. 237, 209). Syrup. — $(C_{16}H_{24}NCl)_2PtCl_4$. Schmelzp.:
lich in heissem Wasser. — Bromid $C_{16}H_{24}NBr$. B. Durch Er-
Xylylenbromid (Spl. Bd. II, S. 32) und Coniin (S. 28) mit KOH im mole-
Verhältniss in alkoholischer Lösung (SCHO.). Gelber Syrup. Giebt, mit Ammo-
niak erhitzt, Propylpentamethylen-Xylylendiamin (s. Spl. zu Bd. IV, S. 864).

N-Phenyldihydroisoindol $C_{14}H_{13}N = C_8H_8>N.C_6H_5$. B. Aus Anilin und o-Xylylen-
bromid (Spl. Bd. II, S. 32) (SCHOLTZ, B. 31, 421, 628; vgl. auch PARTHEIL, SCHUMACHER,
B. 31, 591). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 170—171°. Unlöslich in verdünnter
Säure.

N-Chlorphenyldihydroisoindol $C_{14}H_{12}NCl = C_8H_8>N.C_6H_4Cl$. a) m-Chlorverbindung. B. Aus o-Xylylenbromid (Spl. Bd. II, S. 32) und m-Chloranilin (Spl. Bd. II, S. 140) in $CHCl_3$ (SCHO., B. 31, 629). — Nadeln (aus viel Alkohol). Schmelzp.: 101°.

b) p-Chlorverbindung. Blättchen aus Alkohol bezw. Nadeln aus Eisessig oder Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 170° (SCHO., B. 31, 629).

N-Bromphenyldihydroisoindol $C_{14}H_{12}NBr = C_8H_8N.C_6H_4Br$. a) m-Bromverbindung. B. Aus o-Xylylenbromid (Spl. Bd. II, S. 32) und m-Bromanilin (Spl. Bd. II, S. 141) in $CHCl_3$ (SCHO., B. 31, 629). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Schmelzpunkt: 113°. Sehr leicht löslich in Aceton und Benzol, schwer in Ligroïn.

b) p-Bromverbindung. Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 184°. Sehr leicht löslich in Benzol und Aceton, ziemlich schwer in Alkohol (SCHO., B. 31, 629).

N-Nitrophenyldihydroisoindol $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_8H_8N.C_6H_4.NO_2$. a) m-Nitroverbindung. B. Beim 1-stdg. Kochen von o-Xylylenbromid (Spl. Bd. II, S. 32) mit m-Nitroanilin (Spl. Bd. II, S. 143) in alkoholischer Lösung (SCHO., B. 31, 630). — Orangerothe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 177°. Leicht löslich in Benzol und Aceton.

b) p-Nitroverbindung. Gelbe Nadeln aus Eisessig. Unlöslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Benzol (SCHO., B. 31, 630).

N-p-Methoxyphenyldihydroisoindol $C_{15}H_{15}ON = C_8H_8N.C_6H_4.O.CH_3$. B. Aus o-Xylylenbromid (Spl. Bd. II, S. 32) und p-Anisidin (Spl. Bd. II, S. 397) in $CHCl_3$-Lösung (SCHO., B. 31, 423). — Blättchen (aus viel Alkohol). Schmelzp.: 214°.

N-p-Aethoxyphenyldihydroisoindol $C_{16}H_{17}ON = C_8H_8N.C_6H_4.O.C_2H_5$. B. Beim Erhitzen von o-Xylylenbromid (Spl. Bd. II, S. 32) mit p-Phenetidin (Spl. Bd. II, S. 397) in alkoholischer Lösung auf 100° (P., SCHU., B. 31, 592). — Blättchen (aus viel Alkohol). Schmelzp.: 204—205°.

Tolyldihydroisoindol $C_{15}H_{15}N = C_8H_8N.C_6H_4.CH_3$. a) m-Tolylverbindung. *B.* Aus o-Xylylenbromid (Spl. Bd. II, S. 32) und m-Toluidin (Spl. Bd. II, S. 259) in CHCl Lösung (Scho., *B.* 31, 422). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 115°.

b) p-Tolylverbindung. Blättchen. Schmelzp.: 195° (Scho., *B.* 31, 422).

N-Benzyldihydroisoindol $C_{15}H_{15}N = C_8H_8N.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Benzylamin (Spl. Bd. II, S. 286) und o-Xylylenbromid (Spl. Bd. II, S. 32) in gekühlter, sehr verdünnter $CHCl_3$-Lösung (Scho., *B.* 31, 423). — Blättchen aus (wenig Alkohol). Schmelzp.: — Chlorhydrat. Nadeln. Schmelzp.: 198°.

N-Nitrobenzyldihydroisoindol $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_8H_8N.CH_2.C_6H_4.NO_2$. a) o-Nitroverbindung. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 80—81°. Löslich in Benzol, Alkohol und Ligroïn (Fränkel, *B.* 33, 2817).

b) p-Nitroverbindung. Braungelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 78—80°

N-o-Aminobenzyldihydroisoindol $C_{15}H_{16}N_2 = C_8H_8N.CH_2.C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch 1 stdg. Kochen von 2 g N-o-Nitrobenzyldihydroisoindol (s. o.) mit 20 ccm Jodwasserstoff (Kp. 127°) und 1 g rothem Phosphor (F., *B.* 33, 2818). — Gelbliche Nadeln. Schmelzpunkt: 99—100°. Löslich in Alkohol.

o-Methylbenzyldihydroisoindol $C_{16}H_{17}N = C_8H_8N.CH_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus o-Xylylenbromid (Spl. Bd. II, S. 32) und o-Tolubenzylamin (Hptw. Bd. II, S. 541) in CH (Sch., *B.* 31, 1158). — Flüssig. Zersetzt sich bei der Destillation. — $C_{16}H_{17}N.HCl$. Krystallinische Masse (aus $CHCl_3$ + Aether).

N-m-Tolyläthyldihydroisoindol $C_{17}H_{19}N = C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>N.CH_2.CH_2.C_6H_4(CH_3)$. *B.* Aus o-Xylylenbromid (Spl. Bd. II, S. 32) und β-m-Tolyläthylamin (Spl. Bd. II, S. (Sommer, *B.* 33, 1080). — Oel. — $(C_{17}H_{19}N.HCl)_2PtCl_4$. Kryställchen. Schmelzp.: ca. (unter Verkohlung).

β-Naphtyldihydroisoindol $C_{18}H_{15}N = C_8H_8N.C_{10}H_7$. *B.* Durch Einwirkung β-Naphtylamin auf o-Xylylenbromid (Spl. Bd II, S. 32) in alkoholischer Lösung (Sch., *B.* 31, 1158). — Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 232°. Sehr wenig löslich Alkohol.

m-Carboxyphenyldihydroisoindol $C_{15}H_{13}O_2N = C_8H_8N.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus o-Xylylenbromid (Spl. Bd. II, S. 32) und m-Aminobenzoësäure (Spl. Bd. II, S. 787) Alkohol (Sch., *B.* 31, 631). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 246—247°. Unlöslich Wasser und Alkohol. — NH_4-Salz. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — Natriumsalz. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — Kaliumsalz. Blättchen. Schwer löslich in Wasser. — Baryumsalz. Mikroskopische Nadeln.

Allylthiocarbaminyldihydroisoindol, Dihydroisoindol-Allylthioharnstoff $C_{12}H_{14}N_2S = C_8H_8 > N.CS.NH.C_3H_5$. *B.* Aus Dihydroisoindol und Allylsenföl (Spl. Bd. S. 725) in Alkohol (Fränkel, *B.* 33, 2813). — Nadeln aus Toluol. Schmelzp.: 13—1

Dihydroisoindol-Propylenpseudothioharnstoff, Xylylen-Propylenpseudothioharnstoff $C_{12}H_{14}N_2S = C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>N.C<{S.CH.CH_3 \atop N.CH_2}$. *B.* Durch 4 stdg. Erhitzen 2 g Dihydroisoindol-Allylthioharnstoff (s. o.) mit 6 ccm conc. Salzsäure auf 100° (Fr., *B.* 2814). — Nadeln aus Essigester. Schmelzp.: 78—80°.

Thiocarbanilyldihydroisoindol $C_{15}H_{14}N_2S = C_8H_8N.CS.NH.C_6H_5$. Blättchen Toluol. Schmelzp.: 226—227°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, etwas leichter in Benzol (Fr., *B.* 33, 2813).

Benzoyldihydroisoindol $C_{15}H_{13}ON = C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>N.CO.C_6H_5$. Quadratische Täfelchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 100°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol (Fränkel, *B.* 33, 2812).

4) ***Pyrhydrinden*** $NC_5H_3<{CH_2 \atop CH_2}>CH_2$. **Derivate** *s. Hptw. Bd. IV, S. 246, Z. 1 bis S. 247, Z. 16 v. o., Berichtigung dazu im Spl. Bd. IV, S. 176.*

Base C_9H_9ON *s. Hptw. Bd. III, S. 693, Z. 14 v. u.*

4. °Basen $C_9H_{11}N$ (*S. 188—203*).

1) ***α-Methyldihydroindol, Dihydromethylketol:*** (*B. IV, 188—190*). Liefert bei der Destillation seines Chlorhydrats über Zinkstaub neben Methylketol (S. 158) etwas Chinolin (Piccinini, *G.* 28 II, 90). Wird durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 240° zu o-Amino-α-Propylbenzol (Spl. Bd. II, S. 318) reducirt (P., Camozzi,

$C_6H_4<{CH_2 \atop NH}>CH.CH_3$

Tolyldihydroisoindol $C_{15}H_{15}N$
B. Aus o-Xylylenbromid (Spl. Bd. II
Lösung (Scho., *B.* 31, 422). — Na
b) p-Tolylverbindung. P
N-Benzyldihydroisoindol
Bd. II, S. 286) und o-Xylyl
$CHCl_3$-Lösung (Scho., *B.* 31
-- Chlorhydrat. Nadeln
N-Nitrobenzyldih
verbindung. Gelbe N
Alkohol und Ligroïn
b) p-Nitroverb
N-o-Aminob
1 stdg. Kochen v
(Kp: 127°) und
punkt: 99—
o-Methy
o Xylylen
(Sch., *B.* 31
linische

N

B.
(S

... Zutropfen
... 31, 1038). —
... Benzol und
... hinolin und
... mit HgO in

itetrahydrochinolinphosphoniumsalze. — Chlorid $C_{28}H_{33}N_3PCl$ = (CH_3)
Cl. *B.* Beim Zufügen von Salzsäure zur Lösung des aus dem Jodid (s. u.)
en mit Ag_2O erhaltenen Hydroxydes (M., Gr., *B.* 31, 1040). Nadeln. Schmelz-
–150°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $(C_{28}H_{33}N_3PCl)_2PtCl_4$.
Kryställchen (aus alkoholischer Salzsäure). Schmelzp.: 230° (unter theilweiser
(M., Gr.). — Jodid $C_{28}H_{33}N_3PJ$. *B.* Durch Auflösen von Tetrahydrochinolin-
(S. 142) in CH_3J (M., Gr.). — Rhombische Nadeln aus Wasser. Schmelzp.:
lich leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Aether.

ydrochinolinkohlensäurephenylester $C_{16}H_{15}O_2N$ = $C_6H_5.O.CO.N<C_9H_{10}$.
Kochen von 30 g Tetrahydrochinolin mit 10 g Diphenylcarbonat (Spl. Bd. II,
ENEUVE, MOREAU, *C. r.* 127, 868). — Weisse Krystalle (aus Alkohol). Schmelz-
–52°. Kp: ca. 300°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether
l.

hydrochinolinkohlensäure-o-Chlorphenylester $C_{16}H_{14}O_2NCl$ = $ClC_6H_4.O.$
Krystalle. Schmelzp.: 61°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht
Aether, Chloroform und Benzol (C., M., *C. r.* 127, 869).
hydrochinolinkohlensäurenaphtylester $C_{20}H_{17}O_2N$ = $C_{10}H_7O.CO.NC_9H_{10}$.
htylester. Krystalle. Schmelzp.: 78°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol,
loroform und Benzol (C., M., *C. r.* 127, 869).
Naphtylester. Schmelzp.: 118–119°. Weniger löslich in Alkohol als die
ng, leicht löslich in Benzol und Chloroform (C., M., *C. r.* 127, 870).
hydrochinolinkohlensäureguajakolester $C_{17}H_{17}O_3N$ = $CH_3O.C_6H_4.O.CO.$
Schmelzp.: 69°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Nitro-
cht in Aether, Chloroform und Benzol (C., M., *C. r.* 127, 869).
93, *Z. 18 v. u. statt:* „.... Methyljylolin" *lies:* „.... Methyljulolin".

, *Z. 9 v. u. muss lauten:* $\alpha_1\alpha_2$-Diketo-γ_1-Methyljulol
=
l ...

8, *Z. 1 v. u. statt:* „... γ ..." *lies:* „... γ_1 ...".

enzoyltetrahydrochinolin $C_{16}H_{15}ON$ = $C_9H_{10}>N(CO.C_6H_5)$ (*S. 195*). Bei der
g von Benzaldehyd entstehen zwei isomere, bei 62–64° bezw. 78–79° schmelzende
oline (KÜGHEIMER, *B.* 33, 1719 Anm.).
hydrochinolinoessigsäuremethylester $C_{12}H_{15}O_2N$ = $C_9H_{10}>N.CH_2.CO_2.CH_3$.
: 170–190° (WEDEKIND, *A.* 318, 113).
hydrochinolinoessigsäureäthylester $C_{13}H_{17}O_2N$ = $C_9H_{10}N.CH_2.CO_2.C_2H_5$.
: 180–190° (W., *A.* 318, 111). — $C_{13}H_{17}O_2N.HCl$. Blättchen. Sintert bei 90°,
i 95–97° (unter lebhafter HCl-Entwickelung). Zerfällt beim Lösen in Alkohol

[illegible]-benzyltetrahydroisochinoliniumjodid $C_{18}H_{22}NJ = C_9H_{10}>N(CH_2.C_6H_5)$ [illegible] Aus N-Aethyltetrahydroisochinolin (S. 144) und Benzyljodid (W., O., *B.* **34**, [illegible] -tägige Einwirkung von 0,8 g C_2H_5J auf 1,1 g N-Benzyltetrahydroisochinolin [illegible] W., O. — Monokline (Fock) Tafeln. Schmelzp.: 133° (unter Zersetzung).

N-Aethylenbistetrahydroisochinolin $C_{20}H_{24}N_2 = C_9H_{10}>N.CH_2.CH_2.N<C_9H_{10}$. [illegible] Man mischt 2 Mol.-Gew. Tetrahydroisochinolin mit 1 Mol.-Gew. Aethylenbromid, nimmt [illegible] Masse nach 12 Stunden in sehr wenig Alkohol auf, setzt Natronlauge zu, schüttelt [illegible] Aether aus und krystallisirt den Aetherrückstand aus Petroleumäther (Wedekind, *C. r.* 134, 1358; *B.* **36**, 1167). — Gelbliche, rhomboëdrische Krystalle. Schmelzp.: 95—96°.

Tetrahydroisochinolin-N-Dithiocarbonsäuremethylester $C_{11}H_{13}NS_2 = C_9H_{10}>N.CS_2.CH_3$. Blättchen. Schmelzp.: 70°. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Petroleumäther (Delépine, *Bl.* [3] **27**, 592).

***Benzoyltetrahydroisochinolin** $C_{16}H_{15}ON = C_9H_{10}>N.CO.C_6H_5$ (*S. 201—202*). Liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd auf 200° neben wenig 3-Benzylisochinolin (Spl. zu Bd. IV, S. 443) hauptsächlich 4-Benzylisochinolin (Spl. zu Bd. IV, S. 487) (Rügheimer, Frling, *A.* **326**, 268).

Tetrahydroisochinolinoessigsäureäthylester $C_{13}H_{17}O_2N = C_9H_{10}>N.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Tetrahydroisochinolin und Chloressigester (Wedekind, Oechslen, *B.* **36**, 1161). — Oel von charakteristischem Geruch. Kp_{18}: 184—185°. Löslich in Salzsäure.

N-Methyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäureäthylester $C_{14}H_{20}O_2NJ = C_9H_{10}>N(CH_3)(CH_2.CO_2.C_2H_5)J$. *B.* Aus N-Methyltetrahydroisochinolin (S. 144) und Jodessigester (W., O., *B.* **34**, 3988). — Gelbliche Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 156—157°. Zersetzt sich durch ½-stdg. Erhitzen auf 160° unter Bildung von Jodessigester und Methyltetrahydroisochinolin-Jodmethylat (Hptw. Bd. IV, S. 201) (W., O., *B.* **35**, 1077).

N-Aethyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäureäthylester $C_{15}H_{22}O_2NJ = C_9H_{10}>N(C_2H_5)(CH_2.CO_2.C_2H_5).J$. Kryställchen aus Alkohol-Aether. Zersetzt sich bei 109° bis 110° (W., O., *B.* **34**, 3989). Bei 120° erfolgt Gasentwickelung, jedoch ohne Bildung von Jodessigester (W., O., *B.* **35**, 1077).

N-Benzyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäureäthylester $C_{20}H_{24}O_2NJ = C_9H_{10}>N(CH_2.C_6H_5)(CH_2.CO_2.C_2H_5)J$. *B.* Aus N-Benzyltetrahydroisochinolin (S. 144) und Jodessigsäureäthylester (W., O., *B.* **36**, 1158). Aus Tetrahydroisochinolinoessigsäureäthylester (s. o.) und Benzyljodid (W., O.). — Mikroskopische Täfelchen aus Alkohol + Aether. Warzenförmige Krystalle aus Aceton (W., O., *B.* **34**, 3991). Schmelzp.: 154—155° (unter Zersetzung) (W., Oe., *B.* **35**, 1078).

N-Aethylenbistetrahydroisochinolin-Monojodessigsäureäthylester $C_{24}H_{31}O_2N_2J = \frac{CH_2.N(CH_2.CO_2.C_2H_5)(:C_9H_{10})J}{CH_2.N(:C_9H_{10})}$. *B.* Durch Zersetzung der Verbindung $C_{28}H_{38}O_4N_2J_2$ vom Schmelzp.: 52° (s. u. sub b) (W., *C. r.* **134**, 1357; *B.* **36**, 1168). — Krystalle (aus Essigester + Ligroïn). Schmelzp.: 158°. Beständig.

N-Aethylenbistetrahydroisochinolinbisjodessigester $C_{28}H_{38}O_4N_2J_2 = \frac{CH_2.N(CH_2.CO_2.C_2H_5)(:C_9H_{10})J}{CH_2.N(CH_2.CO_2.C_2H_5)(:C_9H_{10})J}$. a) Hochschmelzende, stabile Verbindung. *B.* Man erwärmt 2 Mol. Tetrahydroisochinolinoessigsäureäthylester (s. o.) mit 1 Mol. Aethylenjodid bis zur völligen Lösung, lässt die Lösung 8 Tage stehen und krystallisirt die zähflüssig gewordene Masse aus Aether-Alkohol um (W., *C. r.* **134**, 1357; *B.* **36**, 1167). — Tafeln. Schmilzt bei 168—169° (ohne Zersetzung). Beständig.

b) Niedrigschmelzende, labile Verbindung (wahrscheinlich stereoisomer mit der hochschmelzenden Verbindung). *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von N-Aethylenbistetrahydroisochinolin (s. o.) mit einem grossen Ueberschuss von Jodessigsäureäthylester im Rohr auf 50° und Auswaschen des erkalteten, zerriebenen Products mit Aether (W., *C. r.* **134**, 1357; *B.* **36**, 1168). — Gelbes, krystallinisches Pulver. Nur unterhalb 50° beständig. Schmilzt bei 52° unter Aufschäumen, Abspaltung eines Mol. $CH_2J.CO_2.C_2H_5$ und Bildung der Verbindung $C_{24}H_{31}O_2N_2J$ (s. o.); die gleiche Zersetzung tritt ein beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Essigäther, beim Erhitzen mit Wasser und bei längerem Aufbewahren im geschlossenen Gefäss.

N-Phenacyltetrahydroisochinolin $C_{17}H_{17}ON = C_9H_{10}>N.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Tetrahydroisochinolin und Phenacylbromid (Spl. Bd. III, S. 92) in gekühltem Aether (Wedekind, Oechslen, *B.* **36**, 1161). — Gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 100—101°.

N-Phenacyltetrahydroisochinoliniumbromid-N-Essigsäureäthylester $C_{21}H_{24}O_3NBr = C_9H_{10}>N(CH_2.CO.C_6H_5)(CH_2.CO_2.C_2H_5).J$. *B.* Aus Phenacylbromid (Spl.

kline (F.. Z. ... W. Ot., *B.* 36
und Alkoh... beständig.
Tetrahy... $C_6H_3(OH)_2$
sich ... in alko-
B. 35 ... hlorhydrat.

$(C_2H...$ ... SO_3H *B.*
N-...
Al...
B...

... (MAASS,

... reicht die

... Bd. III, S. 42.

... hydroiso-

... hydrastinin

... Hydra-

... *B.* 31,
... 5 Anm.

... $CH_2O)$

... Bd. III,

... isochinolins

... Bd. III, S. 916

... S. 278,

... Aus Benz-

... Pottasche
... alkalisch.
... Erwärmen
... Benzaldehyd in
... Kp_{760}:
... (Spl.
... Gebt

... und Iso-
... *B.* 34, 3487) —
... schwer in
... ca. 110°.

$CH_2.CH_2$
$NH.CH.CH_3$
... Chinaldin mit
... *Frdl.* I, 188.
... *C. r.* 126,
... PEACHEY, *Soc.* 75,
... Lösung entsteht
... S. 147) (STÖRMER,
... rhombische Krystalle.

geringen Mengen der 8-Nitro-1-Nitrosoverbindung (s. u.) (St., D., *B.* 31, 2539). — gelbe Krystalle (aus Alkohol + wenig Benzol). Schmelzp.: 152—153°. Ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Aether und Benzol.

8-Nitro-1-Nitrosoverbindung. *B.* Entsteht, neben der 6-Nitro-1-Nitrosoverbindung (s. o.), in sehr geringer Menge beim Einleiten von salpetriger Säure in alko- Tetrahydrochinaldinlösungen (St., D., *B.* 31, 2540). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 105—107°.

Z. 10 v. o. statt: „**Methyltetrahydrochinolin** $C_{10}H_{10}N(CH_3)$" *lies*: „**Methyltetrahydrochinaldin** $C_{10}H_{12}N(CH_3)$".

Benzoyltetrahydrochinaldin $C_{17}H_{17}ON = C_{10}H_{12} > N(CO.C_6H_5)$ (*S. 204*). *B.* Aus der optischen Antipoden (s. u.) scheidet sich beim Schmelzpunkt die racemische Verbindung ab (Adriani, *Ph. Ch.* 33, 469). — Monokline Krystalle (Pope, Peachey, *Soc.* $D^{14,5}_4$: 1,237.

Methoxytetrahydrochinaldin $C_{11}H_{15}ON = CH_3.O.C_{10}H_{12}N$ (*S. 205, Z. 4 v. o.*). Döbner, Miller, *B.* 17, 1707}; D.R.P. 24317; *Frdl.* I, 188).

d-Tetrahydrochinaldin (*S. 205*). *Darst.* Die reine Base konnte aus der Base nicht direct durch Zerlegung mit Hülfe von d-Bromcamphersulfonsäure (Spl. 364) isolirt werden; man gewinnt indess aus dem hierbei erhaltenen Gemisch mit i-Base durch Benzoylirung und fractionirte Krystallisation das reine Derivat (s. u.), daraus durch mehrtägiges Kochen mit starker Salzsäure die reine (Pope, Peachey, *Soc.* 75, 1083). — D^{20}_4: 1,01926. $[\alpha]_D^{20}$: +58,09°. — $C_{10}H_{13}N$. O. Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 196,5—197,5°. $[\alpha]_D^{21,4}$: +66,1° (0,4806 g in Wasser).

Benzoyl-d-Tetrahydrochinaldin $C_{17}H_{17}ON = C_{10}H_{12} > N.CO.C_6H_5$. Monokline, hemi- Krystalle. $[\alpha]_D^{17}$: —327,5° (0,5000 g in 25,25 ccm Alkohol) (Pope, Peachey, *Soc.*

l-Tetrahydrochinaldin. *Darst.* Aus dem d-Bromcamphersulfonat (s. u.) mit (Pope, Peachey, *Soc.* 75, 1069). — Oel. Kp_{50}: 158°. Schwer löslich in Wasser. 58,12°. $D^{14,5}_4$: 1,02365. Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: *Soc.* 75, 1116. — $C_{10}H_{13}N.HCl + H_2O$. Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 196,5° $[\alpha]_D^{19}$: —60,4° (0,4932 g in 25,15 ccm Wasser). — Pikrat $C_{10}H_{13}N.C_6H_3O_7N_3$. Platten oder Nadeln. Schmelzp.: 148—150°. $[\alpha]_D^{20}$: 83,0° (0,5014 g in 25,2 ccm — d-α-Bromcamphersulfonat (vgl. Spl. Bd. III, S. 364) $C_{10}H_{13}N.C_{10}H_{14}Br$. *Darst.* Man mischt eine heisse, conc. Lösung des inactiven Chlorhydrats (1 Mol.) mit einer ebensolchen von ebenfalls 1 Mol.-Gew. des d-bromcamphersulfosauren activer Base und lässt krystallisiren (P., P., *Soc.* 75, 1067). — Nadeln. Schmelzp.: —225°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol oder Wasser. 38,8° (0,5005 g in 25,2 ccm Eisessig); +41,5° (0,2005 g in 25,2 ccm Alkohol).

Benzoyl-l-Tetrahydrochinaldin $C_{17}H_{17}ON = C_{10}H_{12} > N.CO.C_6H_5$. *B.* Aus der Base Benzoylchlorid und Sodalösung beim Schütteln (Pope, Peachey, *Soc.* 75, 1078). —

Bd. III, S. 92) und Tetrahydroisochinolinoessigsäureäthylester (S. 145) (W., Oz., *B.* 36, 1160). — Mikroskopische Krystalle. Zersetzt sich bei 89—90°. Wenig beständig.

N-Dioxyphenacyltetrahydroisochinolin $C_{17}H_{17}O_3N = C_9H_{10}N.CH_2.CO.C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus Chloraceto-Brenzkatechin (Spl. Bd. III, S. 108) und Tetrahydroisochinolin in alkoholischer Lösung (v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 71312; *Frdl.* III, 859). — Chlorhydrat. Schmelzp.: 260°.

Tetrahydroisochinolinsulfonsäure(3) $C_9H_{11}O_3NS = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CH.SO_3H\\ CH_2.NH\end{matrix}$. *B.* Aus 1¹-Amino-1-Methyl-2-Aethylal-Benzol (Spl. Bd. III, S. 42) und Natriumbisulfit (MAASS, WOLFFENSTEIN, *B.* 30, 2191). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 185—186°.

Tetrahydroisochinolin-N-Oxyd $C_9H_{11}ON = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CH_2.NH:O\end{matrix}$ *ist vielleicht die als 1¹-Amino-1-Methyl-Phenylacetaldehyd(2) aufgeführte Verbindung, vgl. Spl. Bd. III, S. 42.*

S. 202, S. 7 v. o. statt: „**Oxytetrahydroisochinolin**" *lies:* „**7-Oxytetrahydroisochinolin**".

***2-Methyl-6,7-Methylendioxytetrahydroisochinolin, Hydrohydrastinin** $C_{11}H_{13}O_2N = CH_2:O_2:C_6H_2<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CH_2.N.CH_3\end{matrix}$ (*S. 202*). *B.* Durch Elektrolyse von Hydrastinin (Spl. Bd. III, S. 78) in verdünnter Schwefelsäure (BANDOW, WOLFFENSTEIN, *B.* 31 1578). — Verhalten gegen 82%ige Schwefelsäure: vgl. LIEBERMANN, *B.* 31, 2103 Anm.

S. 202, Z. 14 v. u. statt: „$C_{11}H_{16}N_2JO_2$" *lies:* „$C_{12}H_{16}NJO_2$".

Methyl-Methylenäther eines N-Methyl-Trioxytetrahydroisochinolins (CH₃.O) $(CH_2:O_2)C_6H<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CH_2.N.CH_3\end{matrix}$ s. **Hydrocotarnin**, *Hptw. Bd. III, S. 908 und Spl. Bd. … S. 674.*

Methyl-Methylenäther eines N-Methyl-Tetraoxytetrahydroisochino… $(CH_3.O)(CH_2:O_2)C_6H<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\ CH(OH).N.CH_3\end{matrix}$ s. **Cotarnin** *und Derivate, Hptw. Bd. III, S … bis 917 und Spl. Bd. III, S. 679, 681.*

10) ***Bz-Tetrahydrochinolin*** $NC_5H_3<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CH_2.CH_2\end{matrix}$. **Derivate** *s. Hptw. Bd. IV, … Z. 1 v. o. und S. 279, Z. 11 v. u.*

Verbindung $C_9H_{11}ON$. **μ-Phenyloxazolidin** $\begin{matrix}CH_2—O\\ CH_2.NH\end{matrix}>CH.C_6H_5$. *B.* Au… aldehyd und Aethylolamin (Spl. Bd. I, S. 644) in Aether bei Gegenwart von … (KNORR, MATTHES, *B* 34, 3487). — Stark riechendes Oel. Kp_{748}: 284°. Reagirt …

N-Methylderivat $C_{10}H_{13}ON = C_9H_{10}ON(CH_3)$. *B.* Durch mehrstündiges … äquimolekularer Mengen Methyl-Aethylolamin (Spl. Bd. I, S. 645) und Benza… Aether bei Gegenwart von Pottasche (K., M., *B.* 34, 3486). — Dickflüssiges O… 240°. Wird von Chromsäure in schwefelsaurer Lösung zu Benzoësäure und Sar… Bd. I, S. 856) oxydirt. — Pikrat $C_{10}H_{13}ON.C_6H_3O_7N_3$. Schmilzt unscharf bei … beim Umkrystallisiren in Methyl-Aethylolamin-Pikrat (Spl. Bd. I, S. 645) über …

N-Isobutylderivat $C_{13}H_{19}ON = C_9H_{10}ON(C_4H_9)$. *B.* Aus Benzaldehy… butyl-Aethylolamin in Aether bei Gegenwart von Pottasche (K., M., *B.* 34 … Dickflüssiges Oel. Kp_{764}: 266—268°. Leicht löslich in Alkohol und Aether … Wasser. — Pikrat $C_{13}H_{19}ON.C_6H_3O_7N_3$. Hellgelber Niederschlag. Schmelz…

5. *Basen $C_{10}H_{13}N$ (*S. 203—207*).

1) ***2-Methyltetrahydrochinolin, Tetrahydrochinaldin*** $C_6H_4<$ …

(*S. 203—205*). a) *Inactive Modifactation (*S. 203—205*). {*B.* …. … Zinn und Salzsäure (DÖBNER, MILLER, *B.* 16, 2467}; vgl. D.R.P. 24317 … — Molekulare Verbrennungswärme: 1382,1 Cal. bei const. Druck (DELÉ… 965). Ist kein Racemkörper. D^{18}_4: 1,02083. n_D^{19}: 1,57273 (POPE, PEA… 1111). Beim Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische … ein Gemisch von viel 6- mit wenig 8-Nitro-1-Nitrosotetrahydrochinaldin (S… DRAGENDORFF, *B.* 31, 2539). — *Chlorhydrat. Pseudorhomboëdr…

[illegible]

S. 208, Z. 23 v. o. statt: „251°" lies: „257°".

2,6-Dimethyltetrahydrochinolin $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\NH.CH.CH_3\end{matrix}$ (*S. 208*). a) °In-
e Modification (*S. 208*). Körnige Krystallmasse. Schmelzp.: 31—32° (Pope, *Soc.* 75, 1102). — $C_{11}H_{15}N.HCl$. Monokline Prismen. Schmelzp.: 180—183°.
enzoylderivat $C_{18}H_{19}ON = C_{11}H_{14}>N.CO.C_6H_5$. Monokline Krystalle. Schmelz-
: 103 105° (P., R., *Soc.* 75, 1104).

) d-Modification. *Darst.* Aus der inactiven Verbindung (s. o.) nach Abschei-
der l-Base (s. u.) in Form von d-Bromcamphersulfonat; man führt die rohe d-Base
Chlorhydrat über und reinigt dieses durch mehrmalige Krystallisation (Pope, Rich,
5, 1100). — Monokline, hemimorphe Prismen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 52°
. $\alpha]_D^{19}$: + 80,7° (0,4924 g in 25,3 ccm Benzol). — $C_{11}H_{15}N.HCl + H_2O$. Krystal-
s Pulver. Schmelzp.: 194—196°. $[\alpha]_D^{19}$: + 70,3° (0,5125 g in 25,2 ccm Wasser).

l-Modification. *Darst.* Aus dem d-Bromcamphersulfonat (s. u.) mit Soda (Pope,
Soc. 75, 1095). — Monokline Prismen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 52—53°.
— 67,6° (0,5329 in 25,2 ccm Alkohol). — $C_{11}H_{15}N.HCl + H_2O$. Rhombische
lle. Schmelzp.: 194—196°. $[\alpha]_D^{19}$: — 64,7° (0,5583 g in 25,3 ccm Wasser). —
mcamphersulfonat $C_{11}H_{15}N.C_{10}H_{16}O_4BrS$ (vgl. Spl. Bd. III, S. 364). *Darst.* Die
ge Lösung von ½ Mol. Ammonium-d-Bromcamphersulfonat wird zur warmen wäs-
Lösung von 1 Mol. der inactiven Base (s. o.) gefügt; das Salz scheidet sich
ölig ab (P., R., *Soc.* 75, 1094). — Monokline Nadeln (aus verdünntem Alkohol).
p.: 195—196°. Löslich in Wasser und Alkohol.
nzoylderivat $C_{18}H_{19}ON = C_{11}H_{14}>N.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln der Base mit
Sodalösung und Benzoylchlorid (P., R., *Soc.* 75, 1100). — Nadeln aus Aceton.
p.: 100—101°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Aceton. $[\alpha]_D^{19}$: + 229°
g in 25,1 ccm Alkohol).

3-p-Tolylpyrrolidin $NH<\begin{matrix}CH_2.C_6H_4.CH.CH_2\\ \vert \\ CH_2.CH_2\end{matrix}$ (?). — Pikrat $C_{11}H_{15}N.C_6H_3O_7N_3$. *B.*
Einwirkung von Pikrinsäure auf eine ölige Verbindung, die neben Tolylhexa-
pyridazin (Spl. zu Bd. IV, S. 863) bei der Hydrirung des 3-p-Tolylpyridazins (Spl. zu
, S. 956) mit Natrium + Alkohol entsteht (Katzenellenbogen, *B.* 34, 3839). —
p: 150°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Essigester, Benzol und Chloroform,
in Wasser, unlöslich in Ligroïn.

asen $C_{12}H_{17}N$ (*S. 209*).

2-Methyl-6-Phenylpiperidin und Iso-2-Methyl-6-Phenylpiperidin
$\begin{matrix}H_2.CH_2.CH_2\\H.NH.CH.CH_3\end{matrix}$ (*S. 209*). Die im Hauptwerk beschriebene Base ist ein Gemisch
ei inactiven Stereoisomeren (Methylphenylpiperidin und Isomethylphenylpiperidin),
sich durch Behandlung des Chlorhydrats mit Aceton zerlegen lässt (Scholtz,

hemiëdrische Krystalle (Gen
Krystallwasser.

γ) l Form. Flüssig. K
33, 2844). — d-Tartrat C
35, 621), durchsichtige Kry
wasserfreie Salz ist äusserst

b) Iso 2 Methyl-6-P
bis 258°. n_D: 1,534. Riech
d Camphersulfonsäure (Spl.
gespalten werden. — Ch
Nadeln. Schmelzp.: 195–
Bromhydrat. Blättch
(Gehell, *Z. kr.* 35, 620). —
β) d Form. Flüssig.
d-Camphersulfonat. B
γ) l Form. $[\alpha]_D$: — 0

7) ***5,6,8-Trimethylt***

wärmen des 5,6,8-Trimeth
Salzsäure (Wikander, *B.* 33
mischung erstarrt. Kp: 2
gelbbraun färben, bei 2
Ziemlich leicht löslich in V

8) ***2-Benzylpiperidin***
(Spl. zu Bd. IV, S. 378
(Tschitschibabin, *Ж.* 34,
bis 268°. Leicht löslich
Schmelzp.: 137°. ($C_{12}H$
löslich in kaltem Wasser.
Schwer löslich in kaltem
Alkohol oder Aceton). S

9) ***4-Benzylpiperidi***
als Nebenproduct, in K
pyridin (S. 168–169) (Ts
Kp: 279°. Unlöslich in V
$C_{12}H_{17}N.HCl$. Weisse
(aus heissem Wasser). Sch
Pikrat $C_{12}H_{17}N.C_6H$

10) ***3,3-Diäthylind***

indolin $C_{13}H_{19}ON$ = C

methylat (S. 167) durch
Bromwasser in Bz-Di
Chloromercurat. Sch

11) ***2-Aethyl-3,3 D***

derivat $C_{14}H_{19}N$ = C_8H

lidenindolin (S. 168) du
Bonavia, *G.* 32 II, 439)
Nadeln. Schmelzp.: 18

Jodmethylat des

Prismen aus Alkohol. V

12) ***Base*** $C_{12}H_{17}N$.
methylpyrrol (S. 69), m
Nadeln aus Petroleumäth
Wasserdampf. Chlo
242–244°. Sehr leich

Wasser). Schmelzp.: 241—242°. — $C_{13}H_{17}N.HJ$. Farblose Prismen (aus absolutem Alkohol) (PLANCHER, *B.* **35**, 2606). — Pikrat. Kanariengelbe Nadeln. Schmelzp.: ca. 200°.

8. *Basen $C_{13}H_{19}N$ (*S. 210—211*).

S. 210, Z. 10 v. o. statt: „**6-Methylderivat**" *lies:* „**1-Methylderivat**".

3) *Die im Hptw. Bd. IV, S. 210, Z. 16 v. o. als* ***Diäthyltetrahydrochinolin*** *aufgeführte Verbindung ist wahrscheinlich* ***2-Methyl-3,3-Diäthylindolin*** $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_2H_5)_2\\NH.CH.CH_3\end{matrix}$ (PLANCHER, *B.* **31**, 1495). *B.* Aus dem N-Methylderivat (s. u.) durch HJ (PL., *G.* **28** II, 351). — Wird von alkalischer $KMnO_4$-Lösung in der Kälte zu 2-Methyl-3,3-Diäthylindolenin (S. 169) oxydirt.

***N-Methylderivat** $C_{14}H_{21}N = C_6H_4<\begin{matrix}C(C_2H_5)_2\\ >CH.CH_3\\N.CH_3\end{matrix}$. (*Im Hptw. Bd. IV, S. 210, Z. 21 v. o. als* **1-Methyldiäthyltetrahydrochinolin** *aufgeführt*). *B.* Aus 1-Methyl-2-Methylen-3,3-Diäthylindolin (S. 169—170) durch Natrium und Alkohol (PL., *G.* **28** II, 350). — Kp_{36}: 154—158°. Wird durch HJ in 2-Methyl-3,3-Diäthylindolin und CH_3J gespalten. — $(C_{14}H_{21}N)_2H_2PtCl_6$. Schmelzp.: über 200°.

S. 210, Z. 25 v. u. die Structurformel muss lauten: „$C_{13}H_{18}N.CO.NH.C_6H_5$".

5) ****α-Stilbazolin, 2-Phenäthylpiperidin*** $HN<C_5H_9.CH_2.CH_2.C_6H_5$ (*S. 210*). *B.* Neben etwas Stilbazol (Hptw. Bd. IV, S. 395) und α-Pikolin (S. 97) bei der Reduction von Phenyl-α-Pikolylalkin (Spl. zu Bd. IV, S. 378) mit Natrium + Alkohol (BACH, *B.* **34**, 2283). — Kp: 277—278°. — $C_{13}H_{19}N.HBr$. Krystallinische Masse aus Benzol. Schmelzpunkt: 173°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser, unlöslich in Aether und Ligroïn.

2-p-Methoxyphenäthylpiperidin $C_{14}H_{21}ON = HN<C_5H_9.CH_2.CH_2.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Durch Zufliessenlassen einer Lösung von 3,5 g p-Methoxy-α-Stilbazol (Hptw. Bd. IV, S. 395, Z. 6 v. u.) in siedendem Alkohol zu 20 g Natrium (BIALON, *B.* **35**, 2780). — Gelbes Oel. — $C_{14}H_{21}ON.HCl$. Nadeln (aus verdünnter Salzsäure). Schmelzp.: 173°.

Methylenäther des 2,m,p-Dioxyphenäthylpiperidins, ω-Piperonyl-α-Pipekolin $C_{14}H_{19}O_2N = HN<C_5H_9.CH_2.CH_2.C_6H_3:O_2:CH_2$. *B.* Bei der Reduction von Piperonylpikolin (Hptw. Bd. IV, S. 395, Z. 2 v. u.) mit Natrium und Amylalkohol (THIESING, *B.* **30**, 1580). — Dickflüssiges Oel. Kp_{10}: 180—182°. Fast geruchlos. Bläut Lackmus stark. — Chlorhydrat. Nädelchen. Schmelzp.: 177°. — $(C_{14}H_{19}O_2N)_2H_2PtCl_6$. Mikrokrystallinisches Pulver. Schmelzp.: 189° (unter Zersetzung). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — Pikrat $C_{14}H_{19}O_2N.C_6H_3O_7N_3$. Krystallpulver aus Wasser. Schmelzp.: 178°.

8) ***2,2-Dimethyl-6-Phenylpiperidin.*** Derivate *s.* **Benzaldiacetonamin** *und Derivate, Hptw. Bd. IV, S. 232, Z. 24—1 v. u. und S. 233, Z. 8—32 v. o., sowie Spl. Bd. IV, S. 171—172.*

9) ***2-Methylcamphenpyrrole*** $C_{10}H_{14}<\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}>C.CH_3$. a) α-Verbindung

```
H₂C     C(CH₃)—C———CH
 |  H₃C.C.CH₃  |
H₂C ——— CH  -  C—NH—C.CH₃
```

B. Durch Destilliren der α-2-Methylcamphenpyrrolcarbonsäure(3) (S. 154) (DUDEN, HEYNSIUS, *B.* **34**, 3058). — Krystallmasse. Schmelzp.: 65°. Sehr leicht löslich, ausser in Ligroïn. Riecht blausäureähnlich. Leicht zersetzlich. Wird von verdünnter Schwefelsäure in Acetonylisocampher übergeführt. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Silber entstehen α-2-Methylcamphenpyrrolin (S. 107) und Acetonylisocampher. — Pikrat $C_{13}H_{19}N.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 116°.

b) β-Verbindung

```
CH:C(CH₃)——C——CH
CH₃.CH(C₃H₇).C.NH.C.CH₃
```

(?) (vgl. DUDEN, HEYNSIUS, *B.* **34**, 3057). *B.* Aus dem Natriumsalz der β-Methylcamphenpyrrolcarbonsäure (S. 154—155) durch Destillation mit Kalk (D., TREFF, *A.* **313**, 52). — Gelbliches, eigenthümlich riechendes Oel. Erstarrt in Eis. Kp: 260°; Kp_{210}: 220—224°. Wird von Mineralsäuren geröthet; durch Zinkstaub und Eisessig zu einer Pyrrolinbase reducirt. Wird durch verdünnte Schwefelsäure nicht aufgespalten.

c) γ-Verbindung. *B.* Krystallisirt aus einer Lösung der rohen β-Verbindung (s. o.) in Petroleumäther vom Kp: 80° im Kältegemisch aus (DUDEN, HEYNSIUS, *B.* **34**, 3061). —

hemiëdrische Krystalle (GEIPEL, *Z. Kr.* **35**, 622) aus W
Krystallwasser.

γ) *l-Form.* Flüssig. Kp: 247—248°. D^{20}: 0,94
33, 2844). — d-Tartrat $C_{12}H_{17}N.C_4H_6O_6 + H_2O$
35, 621), durchsichtige Krystalle aus Wasser. Sch
wasserfreie Salz ist äusserst hygroskopisch.

b) Iso-2-Methyl-6-Phenylpiperidin
bis 258°. n_D: 1,534. Riecht coniinartig (SCHO
d-Camphersulfonsäure (Spl. Bd. II, S. 363) in
gespalten werden. — Chlorhydrat. Sch
Nadeln. Schmelzp.: 195—196°. — $C_{12}H$
— Bromhydrat. Blättchen. Schmelzp
(GEIPEL, *Z. Kr.* **35**, 620). Schmelzp

β) *d-Form.* Flüssig. Kp: 254—
d-Camphersulfonat. Büschel seid

γ) *l-Form.* $[\alpha]_D$: —0,72° (SCH

7) ***5,6,8-Trimethyltetrahydr***

wärmen des 5,6,8-Trimethylchino
Salzsäure (WIKANDER, *B.* **33**, 64
mischung erstarrt. Kp: 287
gelbbraun färben, bei 230
Ziemlich leicht löslich in W

8) ***2-Benzylpiperidin***
(Spl. zu Bd. IV, S.
(TSCHITSCHIBABIN, Ж **34**
bis 268°. Leicht lösl
Schmelzp.: 137°.
löslich in kaltem Wa
Schwer löslich in k
Alkohol oder Aceton

9) ***4-Benzylpip***
als Nebenproduct,
pyridin (S. 168—16
Kp: 279°. Unlös
$C_{12}H_{17}N.HCl$. W
(aus heissem Wass
— Pikrat $C_{12}H$

10) ***3,3-Diath***

indolin $C_{12}H$

methylat (S. 16
Bromwasser in
Chloromercu

11) ***2-Aethy***

derivat $C_{13}H$

lidenindolin (S
BONAVIA, *G.*
Nadeln. Sch

Jodmeth

Prismen au

12) ***Base***
methylpyr
Nadeln au
Wasserd
242 244°

. auf 60—80°; nach
...ren 4 g Essigester bis
. — Gelbe Kryställchen
...er Natriumverbindung mit
, S. 1033). — **Natriumsalz.**
Luft. — $Ba(C_{10}H_8O_4N)_2$. Gelbe

$NC_5H_3<\begin{matrix}C(:N.OH)\\CO.CH(CO_2.CH_3)\end{matrix}$. *B.* Durch
...r wässerigen Lösung des Natrium-Pyrin-
...113). — Gelbe Nadeln aus Wasser.

. *h.*

...*ahydrochinolin-7-Carbonsäure*" lies: „*Tetra-*
. *5-Carbonsäure*".
... *-Chinolincarbonsäure*" lies: „*5-Chinolincarbonsäure*".

...ahydrochinolincarbonsäure(8) $HO_2C.C_9H_{10}N$ (*S. 213*). *B.* {Durch ...on Chinolin-8 Carbonsäure mit Sn + HCl (Tafel, ...)} bei 40—50° (O. Fischer, ...35, 2611). — Schmelzp.: 168°. Wird von siedender Salzsäure leicht in Tetra...in (S. 141) und Kohlensäure gespalten. Bei der Einwirkung von CH_3J auf das ...entsteht nicht der Methylester, sondern das N-Methylderivat (s. u.).
...otetrahydrochinolincarbonsäure(8) $C_{10}H_{10}O_3N_2$ = $HO_2C.C_9H_9>N.NO$. ...Tafeln aus Benzol. Zersetzt sich bei ca. 124° (O. F., E., *B.* 35, 2612).

...ylietetrahydrochinolincarbonsäure(8) $C_{11}H_{13}O_2N$ = $HO_2C.C_9H_9>N(CH_3)$. ...stündiges Erhitzen von tetrahydrochinolin-8-carbonsaurem Kalium mit CH_3J ...auf 100° (O. Fischer, Endres, *B.* 35, 2612). — Nadeln aus Benzol. Schmelz...219°.
...yltetrahydrochinolincarbonsäure(8) $C_{12}H_{15}O_2N$ = $HO_2C.C_9H_9>N(C_2H_5)$. ...s verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 196—197° (O. F., E., *B.* 35, 2612).

...ydrochinolincarbonsäure(6) $HO_2C.C_9H_{10}N$. *B.* Durch mehrstündiges ...n 6-Chinolincarbonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 349) mit Sn + HCl auf 40—45° ...Endres, *B.* 35, 2618). — Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 170°. Ziemlich leicht ...em Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.
...tetrahydrochinolincarbonsäure(6) $C_{10}H_{10}O_3N_2$ = $HO_2C.C_9H_9>N(NO)$. ...men aus Benzol. Zersetzt sich gegen 181° (O. F., E., *B.* 35, 2614).

...yltetrahydrochinolincarbonsäure(6) $C_{11}H_{13}O_2N$ = $HO_2C.C_9H_9>N(CH_3)$. ...ydrochinolin-p-carbonsaurem Kalium und CH_3J in Alkohol bei 100° (O. Fischer, ...5, 2614). — Vierseitige Säulen aus Benzol. Schmelzp.: ca. 224° (unter Zer...icht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser.
...yltetrahydrochinolincarbonsäure(6) $C_{12}H_{15}O_2N$ = $HO_2C.C_9H_9>N(C_2H_5)$. ...s Benzol. Schmilzt gegen 200° (unter Zersetzung) (O. F., E., *B.* 35, 2614).

...ydrochinolincarbonsäure(7) $HO_2C.C_9H_{10}N$. *B.* Durch 2—3-stdg. Er... 7-Chinolincarbonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 350) mit Sn + HCl auf 40—50° ...Endres, *B.* 35, 2612). — Blättchen. Schmelzp.: 189°. Leicht löslich in ...d Chloroform, schwerer in Aether und Benzol, schwer in Wasser.
...tetrahydrochinolincarbonsäure(7) $C_{10}H_{10}O_3N_2$ = $HO_2C.C_9H_9>N(NO)$.

rystallaggregate. Schmelzp.: 124—125°. Leicht löslich in organischen Mitteln. Zeigt einen Pyrrolcharakter. Addirt Brom zu einem harzigen Product.

6-Phenyl-2,2-Dimethyl-4-Oxypiperidincarbon-re(4) $C_{14}H_{19}O_3N$ =

$$\begin{array}{c} C(OH)(CO_2H) \\ H_2C \quad\quad CH_2 \\ (CH_3)_2C \quad\quad CH.C_6H_5 \\ NH \end{array}$$

Durch Kochen von Benzaldiacetonamincyanhydrin (s. u.) mit Salzsäure (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 91121; *Frdl.* IV,). — Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 250—270° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich.

Methylester $C_{15}H_{21}O_3N$ = $(C_6H_5)(CH_3)_2(HO)(CH_3.O_2C)$ N. Krystallmasse (SCH., D.R.P. 90245; *Frdl.* IV, 1222).

Nitril, Benzaldiacetonamincyanhydrin $C_{14}H_{18}ON_2 = (C_6H_5)(CH_3)_2(HO)(NC)C_5H_6N$. Durch Zufügen von Salzsäure zu einer über gepulvertem KCN befindlichen ätherischen diacetonaminlösung (S. 171) (SCH., D.R.P. 91122; *Frdl.* IV, 1217). — Krystallpulver. Schmelzp.: 123—124°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Säuren.

Phenyl-2,2-Dimethyl-4-Benzoyloxypiperidincarbonsäure(4)-Methylester $O_4N = (C_6H_5)(CH_3)_2(C_6H_5.CO.O)(CH_3.O_2C)C_5H_6N$. *B.* Aus dem Chlorhydrat des esters (s. o.) und Benzoylchlorid bei 140° (SCH., D.R.P. 90245; *Frdl.* IV, 1223). men aus Ligroïn. Schmelzp.: 110—111°.

1,2-Trimethyl-6-Phenyl-4-Benzoyloxypiperidincarbonsäure(4)-Methylester $O_4N = (C_6H_5)(CH_3)_2(C_6H_5.CO.O)(CH_3.O_2C)C_5H_5>N.CH_3$. Schmelzp.: 130—131° Fabr. SCHERING, D.R.P. 90245; *Frdl.* IV, 1224).

p-Isopropylphenyldihydrodithiazindicarbonsäure(4,6) $C_{14}H_{17}O_4NS_2$ =

$$\begin{array}{l} H—NH——CH.CO_2H \\ S.CH(C_6H_4.C_3H_7).S \end{array}$$

nitril $C_{14}H_{15}N_3S_2 = C_3H_7.C_6H_4.C_2H_4NS_2(CN)_2$. *B.* Aus Chrysean (Spl. Bd. I, S. 725) minol (Spl. Bd. III, S. 43) in Alkohol (HELLSING, *B.* 33, 1777). — Gelbe Nädelchen kohol. Schmelzp.: 118° (unter Zersetzung). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, h leicht in Benzol, schwer in Aether, unlöslich in Wasser.

S. 215, Z. 23 v. u. füge hinzu: „$C_{17}H_{23}O_4N.CH_3Cl.AuCl_3$. Schmelzp.: 68°“.

2. *Ketone der Basen $C_nH_{2n-7}N$ (*S. 215*).

yl-3-Acetocamphenpyrrole $C_{15}H_{21}ON = C_{10}H_{14}<\begin{smallmatrix}C(CO.CH_3)\\NH\end{smallmatrix}>C.CH_3$.

$CH_2—C(CH_3)—C———C.CO.CH_3$

Verbindung [illegible] $C(CH_3)$ [illegible] B. Aus dem [illegible]

N-Acetylderivat $C_{17}H_{23}O_2N = C_{15}H_{20}O > N.CO.CH_3$. *B.* Durch siedendes Acetanhydrid und Natriumacetat (D., T., *A.* 313, 35). — Nadeln aus Holzgeist. Schmelzp.: 88°.

b) β-Verbindung $\begin{matrix} CH{=}C(CH_3){-}C{—}C.CO.CH_3 \\ CH_2.CH(C_3H_7).C.NH.C.CH_3 \end{matrix}$ (zur Constitution vgl. Duden, Heynsius, *B.* 34, 3057). *B.* Aus der α-Verbindung (S. 155) durch Erhitzen mit Schwefelsäure von 50%. Ausbeute 50—60% (D., Treff, *A.* 313, 37). — Nädelchen. Schmelzp. 134—135°. Leicht löslich in den meisten Mitteln. Wird durch siedende, verdünnte Säuren, Natronlauge, Zinkstaub, Eisessig und Acetylchlorid nicht verändert. Conc. Salzsäure giebt ein gelbes Harz. Reducirt heisse, alkoholische Silbernitratlösung.

S. 215, Z. 13 v. u. statt: „Chloracetopyrogallol" lies: „Chloracetobrenzkatechin".

2-Methyl-3-Benzoylcamphenpyrrol $C_{20}H_{23}ON = C_8H_{14}<\begin{matrix} C{—}C.CO.C_6H_5 \\ C.NH.C.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Anhydrobenzoylacetonamiuocampher (Spl. Bd. III, S. 361) durch Natriumäthylat u[nd Er]hitzen des Zwischenproducts $C_{20}H_{25}O_2N$ auf 100° (Duden, Treff, *A.* 313, 57). — [...] aus Benzol. Schmelzp.: 256°. Schwer löslich in den meisten Mitteln. Zeigt Pyrrolreactionen.

N-Acetylderivat $C_{22}H_{25}O_2N = C_{20}H_{22}O > N(CO.CH_3)$. *B.* Durch siede[nde]s [Acet]anhydrid (D., T., *A.* 313, 58). — Prismen aus Holzgeist. Schmelzp.: 104—10[...]

2-Methyl-3-Cinnamoylcamphenpyrrol $C_{22}H_{25}ON = C_8H_{14}<\begin{matrix} C{—}C\,CO.CH \\ C.NH.C(CH_3) \end{matrix}$ [...]

B. Aus Methyl-Acetocamphenpyrrol (S. 155) durch Benzaldehyd in verdün[nter ...] mit Natronlauge (Duden, Treff, *A.* 313, 37). — Orangegelbe Blättchen. S[...]

F. *Basen $C_nH_{2n-9}N$ (*S. 216—243*).

Zur *Bildung von Indolbasen* aus Keton-Phenylhydrazonen siehe: [...] *G.* 32 II, 418.

Ueber Sulfonsäuren von Indolbasen und ihre Verwendung [...] s.: Bayer & Co., D.R.P. 137117, 141354: *C.* 1903 I, 109, 1198.

Ueber die Constitution der bei der *Methylirung* der Indole entste[henden ...] Plancher, *B.* 31, 1488.

1. *Basen C_7H_5N (*S. 216*).

Methenylaminophenol, Benzoxazol $C_7H_5ON = C_6H_4<\begin{matrix} O \\ N \end{matrix}$ [...] *S. 705 u. Spl. Bd. II, S. 388.*

**Verbindungen* C_7H_5NS (*S. 216*). a) *Benzisothiazol [...]

Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin entsteht das Phenylhydrazon de[...] (Hptw. Bd. IV, S. 752—753), bei der Einwirkung von Hydrazin [...] (Spl. Bd. III, S. 30) (Gabriel, Leupold, *B.* 31, 2186).

b) Methenylaminothiophenol, Benzothiazol *s. Hptw. Bd. II, S. 474.*

2. *Basen C_8H_7N (*S. 216—220*).

1) **Indol:*
(*S. 216—219*). *V.* Im Melassetheer (Boes, *C.* 1902 I, 6[...] ätherischen Jasminblüthenöl, im Orangenblüthenöl, Orange[nblüthen]wasseröl und Orangenblüthenextractöl (Hesse, *B.* 32, 2612; H., Z[...] *J. pr.* [2] 66, 504, 510, 515); das Indol entsteht in der Jasmin[...] nach dem Abpflücken (H., *B.* 33, 1590; 34, 2929). — *B.* [...] o,o-Diaminostilben .... (Thiele, Dimroth, *B.* 28, 1413;) D.R.[...] Man condensirt Pyrrol (S. 66) durch Auflösen in Säuren un[d ...] überschüssigem Alkali (Dennstedt, D.R.P. 125489; *C.* 1901 II [...] von Ketodihydrobenzo-p-Thiazin (S. 158) über ein rothglühende[s ...] pulver + 9 Thln. reinem Zinkstaub (Unger, Graff, *B.* 30, 2[...] 25 g Dichloräther .... (Berlinerblau), *M.* 8, 181; vgl. Ne[...]

I, 1501. — Riecht, gereinigt, zwar unangenehm intensiv, aber doch blumig (HESSE). Molekulare Verbrennungswärme: 1021,8 Cal. bei const. Volumen (BERTHELOT, ANDRÉ, *C. r.* **128**, 968). Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: B., *C. r.* **126**, 788. Giebt mit Luft bei Gegenwart von Sulfit oder Bisulfit ohne Verharzung Indigoblau (Spl. Bd. II, S. 945) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 130629; *C.* **1902** I, 1896), auch Sulfomonopersäure (CARO's Reagens) erzeugt Indigoblau (B. A.- u. S.-F., D.R.P. 132405; *C.* **1902** II, 173). Verwendung zur Herstellung synthetischer Blumengerüche: HEINE & Co., D.R.P. 139822; *C.* **1903** I, 800. — Reaction. Beim Schmelzen von 0,5 g Oxalsäure mit einer Spur Indol erhält man ein Sublimat und eine geschmolzene Masse von prächtig purpurrother Farbe, die in wässeriger Lösung bestehen bleibt und durch Kalilauge nur wenig verändert wird. [2-Methylindol (S. 158) und Skatol (S. 159) zeigen ein analoges Verhalten, während 2-Phenylindol (Hptw. Bd. IV, S. 412) ein grünlich gelb gefärbtes, in schwarz übergehendes Sublimat liefert] (GNEZDA, *C. r.* **128**, 1584). — Nachweis geringer Mengen: HESSE, *B.* **34**, 2923.

Natriumdisulfitverbindung oder Hydrosulfonsäurederivat des Indols. *B.* Beim Schütteln einer ätherischen Lösung von Indol mit einer wässerig-alkoholischen Lösung von Natriumdisulfit (HESSE, *B.* **32**, 2615). — Weisse Blättchen (aus Methylalkohol). Schwer löslich in Methylalkohol. Bei Einwirkung von Na_2CO_3 oder NH_3 entsteht Indol, bei Einwirkung von HCl eine geruchlose Verbindung (löslich in Alkohol und Aether).

***1(N)-Aethylindol** $C_{10}H_{11}N = C_8H_6{>}N.C_2H_5$ (*S. 218*). Oel von schwachem, nicht unangenehmem Geruch. Kp: 252—253° (corr.). D^{15}: 1,2568 (MICHAELIS, ROBISCH, *B.* **30**, 2812). — Pikrat $C_{10}H_{11}N.C_6H_3O_7N_3$. Rothe Nädelchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 105°.

N-Propylindol $C_{11}H_{13}N = C_8H_6N.C_3H_7$. a) Normalpropylindol. *B.* Beim Erhitzen von 1-Propylindolcarbonsäure(2) (S. 172) (M., R., *B.* **30**, 2816). — Farbloses Oel. D^{15}: 1,0559. Kp_{770}: 265° (corr.). — Pikrat $C_{11}H_{13}N.C_6H_3O_7N_3$. Rothe Nadeln. Schmelzp.: 67°.

b) Isopropylindol. Kp: 250° (M., ILMER, *B.* **30**, 2818). — Pikrat. Rothe Krystalle. Schmelzp.: 76°.

N-Isobutylindol $C_{12}H_{15}N = C_8H_6N.C_4H_9$. Kp: 260° (M., I., *B.* **30**, 2820).

N-Isoamylindol $C_{13}H_{17}N = C_8H_6N.C_5H_{11}$. Kp: 276° (M., I., *B.* **30**, 2821).

***Benzylidenmethylindol** $C_{16}H_{13}N$ (*S. 219*). *Die Verbindung ist hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1088, Z. 6—1 v. u.*

Oxindol $C_8H_7ON = C_6H_4{<}{CH_2 \atop NH}{>}CO$ *und Derivate s. Hptw. Bd. II, S. 1320—1322 u. Spl. Bd. II, S. 818—819.*

***1(N)-Methyloxindol(2)** C_9H_9ON (*S. 219*) *ist hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. II, S. 1320 u. Spl. Bd. II, S. 818.*

Indoxyl $C_8H_7ON = C_6H_4{<}{C(OH) \atop NH}{>}CH$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1613 u. Spl. Bd. II, S. 945.*

Dioxindol $C_8H_7O_2N = C_6H_4{<}{CH(OH) \atop NH}{>}CO$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1612—1613 u. Spl. Bd. II, S. 944.*

Isatin $C_8H_5O_2N = C_6H_4{<}{CO \atop N}{>}C.OH$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1601ff. und Spl. Bd. II, S. 942—944.*

3) ***Indolenin*** (Tertiärindol) $C_6H_4{<}{CH_2 \atop N=}{>}CH$. Bezeichnung für die bisher nicht isolirte Stammform der „Indoleninbasen" (β,β-dialkylirte Indole) (PLANCHER, *B.* **31**, 1492—1493).

3) ***Pyrinden*** $NC_5H_3{<}{CH_2 \atop CH}{>}CH$. **Derivate** *s. im Hptw. Bd. IV, S. 246—247; Berichtigung dazu im Spl. Bd. IV, S. 176.*

****Verbindungen*** C_8H_7ON und Oxy- bezw. Thio-Derivate derselben (*S. 219*). b) 1-Aminocumaron C_8H_7ON = O, C.NH$_2$, CH. **N-Carboxäthylderivat** $C_{11}H_{11}O_3N = C_8H_5O.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von 4 g Cumarilsäureazid (Spl. Bd. II, S. 980) mit 50 g absolutem Alkohol (STÖRMER, CALOV, *B.* **34**, 774). — Schuppen aus Alkohol. Schmelzp.: 141°. Unlöslich in Wasser und Petroleumäther, sonst leicht löslich. Durch Kochen mit conc. Salzsäure oder alkoholischem Kali entsteht o-Oxyphenylessigsäure (Spl. Bd. II, S. 916).

c) **Aethenylaminophenol, μ-Methylbenzoxazol** $C_8H_7ON = C_6H_4{<}{O \atop N}{>}C.CH_3$ *s. Hptw. Bd. II, S. 705 u. Spl. Bd. II, S. 388*

d) **Benzmorpholon** $C_8H_7O_2N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}O-CH_2\\NH.CO\end{smallmatrix}$ u. Derivate *s. Spl. Bd. II, S.* *bis 392.*

e) **Oxycumarazin** $C_8H_7O_2N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}O-CH(OH)\\CH:N\end{smallmatrix}$ *s. Spl. Bd. III, S. 53.*

* ***Verbindungen*** C_8H_7NS **und Oxy- bezw. Thio-Derivate derselben** (*S.* *bis 220*).

S. 219, Z. 6 v. u. Die Structurformel muss lauten: $C_6H_4<\begin{smallmatrix}NH.CS\\CH_2.S\end{smallmatrix}$.

b) **Ketodihydrobenzoparathiazin** $C_8H_7ONS = C_6H_4<\begin{smallmatrix}NH.CO\\S\quad CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 2-A thiophenol (Spl. Bd. II, S. 473) und Monobromessigsäure (Spl. Bd. I, S. 172) (Unger, *B.* 608). Auch aus Chloressigester und 2-Aminothiophenol, jedoch in geringerer Ausb als mit Bromessigester (U., Graff, *B.* **30**, 2393; vgl. auch Hofmann, *B.* **13**, 1234) Nadeln (aus Benzol oder CCl_4). Schmelzp.: 178°. Leicht löslich in Alkohol und Ae schwer in Benzol und $CHCl_3$, unlöslich in Wasser, löslich in conc. Salzsäure. von Reductionsmitteln, auch von NH_3, Hydroxylamin, Phenylhydrazin, acylirenden methylirenden Mitteln nicht angegriffen. Durch Kalilauge entsteht o-aminoph thioglykolsaures Kalium $C_6H_4(NH_2).S.CH_2.CO_2K$. Auch conc. Säuren öffnen den Th ring; giebt man $NaNO_2$ zur Lösung der Substanz in conc. Salzsäure, so entsteht gelbe Lösung, die mit β-Naphtolnatrium einen rothen Azofarbstoff liefert. Bei der D lation von Ketodihydrobenzo-p-Thiazin über ein rothglühendes Gemisch von Kupferp und Zinkstaub entsteht Indol.

c) **Aethenylaminothiophenol** $C_8H_7NS = C_6H_4<\begin{smallmatrix}N\\S\end{smallmatrix}>C.CH_3$ *s. Hptw. Bd. II, S.*

— **Phtalon desselben** $C_6H_4<\begin{smallmatrix}N\\S\end{smallmatrix}>C.CH<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>C_6H_4$ *s. Hptw. Bd. III, S. 278.*

3. *Basen C_9H_9N (*S. 220—223*).

1) * ***2-Methylindol, Methylketol:*** (*S. 220—221*). {*B.* Durch Erhitzen von .... Acetonphenylhydrazon .... $ZnCl_2$ .... (E. Fischer, *A.* **236**, 126}; vgl. D.R.P. 38784; *Frdl.* I, 151). Beim Erhitzen von Anilin mit Monochloraceton (Spl. Bd. I, S. 502) (Nencki, Berlinerblau, D.R.P. 40889; *Frdl.* I, 151). — Molekulare Verbrennungswärme: 1167,9 Cal. bei const. Volumen (Berthelot, André, *C. r.* **128**, 969). Liefert mit C_2H_5J 2-Methyl-3.3-Diäthylindolenin (S. 169), 1.3.3-äthyl-2-Methylenindolin (S. 170) und 2-Methyl-3-Aethylindol (S. 164) (Plancher, *G.* 343). Ueber die Einwirkung von CH_3J und C_2H_5J in alkalischer Lösung vgl. Piccinini, *G.* **28** II, 87. Methylketol liefert mit Aldehyden in wenig absolutem Alk Alkyliden-Bismethylketole (Walther, Clemen, *J. pr.* [2] **61**, 249); Condensation zwis 1 Mol. Methylketol und 1 Mol. Aldehyd unter Abspaltung von H_2O s.: Freund, Le *B.* **36**, 308. Giebt mit Aminoketonen vom Typus des p-Diaminobenzophenons, den sprechenden Thioketonen oder Auraminen Leukobasen von rothen bis violetten basis Farbstoffen (Bayer & Co., D.R.P. 121837; *C.* **1901** II, 80; D.R.P. 128904; *C.* **1902** I, Verwendung von Methylketol zur Darstellung von Monazofarbstoffen: B. & Co., D. 141354; *C.* **1903** I, 1198. Verwendung zur Herstellung künstlicher Blumenger Heine & Co., D.R.P. 139869; *C.* **1903** I, 859.

5-Chlor-2-Methylindol $C_9H_8NCl = C_6H_3Cl<\begin{smallmatrix}NH\\CH\end{smallmatrix}>C.CH_3$. *B.* Aus Ac p-Chlorphenylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 765) durch $ZnCl_2$ (Bayer & Co., D.R.P. 127 *C.* **1902** I, 154). — Kryställchen (aus Ligroin). Schmelzp.: 119°. Mit Wasserda flüchtig. Durch Condensation mit Auramin (Hptw. Bd. IV, S. 1172) u. s. w. erhält basische Farbstoffe.

3-Nitroso-2-Methylindol $C_9H_8ON_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}C\cdot NOH\\N\end{smallmatrix}>C.CH_3$ (vgl.: An Angelico, *G.* **30** II, 268). *B.* Durch Einwirkung von Isoamylnitrit auf 2-Methylind Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (Spica, Angelico, *G.* **29** II, 54). — Aus a lutem Alkohol gelbgrüne, am Licht veränderliche Plättchen. Schmelzp.: 198° (unter setzung). Löslich in Essigsäure. Zeigt saure und basische Eigenschaften. Conde sich nicht mit Benzaldehyd. Durch Oxydation entsteht 3-Nitro-Methylindol (S. 159). $KC_9H_7N_2O$. Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Nitroso-2-Methylindol alkoholischer Kalilauge. Leicht zersetzlich.

Nitromethylindol $C_9H_8O_2N_2$. a) **3-Nitro-2-Methylindol** $C_6H_4<\substack{C(NO_2)\\NH}>C.CH_3$. *B.* Aus 3-Nitroso-2-Methylindol (s. o.) durch Oxydation in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium oder glatter mit Kaliumpermanganat (ANGELI, ANGELICO, *G.* **30** II, 274). Das Natriumsalz entsteht aus 2-Methylindol durch Einwirkung von Aethylnitrat (Spl. Bd. I, S. 120 Z. 1 v. o.) in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Natrium (A., A., *R. A. L.* [5] **12** I, 346). — Gelbe, glänzende Schuppen. Schmelzp.: 237°.

b) **Bz.-Nitro-2-Methylindol** $NO_2.C_6H_3<\substack{CH\\NH}>C.CH_3$. *B.* Aus Methylketol und einem Gemisch von conc. Schwefelsäure und Salpetersäure (von 100 %) in Gegenwart von etwas Harnstoff (v. WALTHER, CLEMEN, *J. pr.* [2] **61**, 268). — Gelbe Prismen. Schmelzp.: 170°. Schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol und Aether. Liefert Condensationsproducte mit Aldehyden analog dem α-Methylketol.

*3,x-Dinitro-2-Methylindol $C_9H_7O_4N_3 = C_9H_7(NO_2)_2N$ (*S. 220, Z. 8 v. u.*). *B.* Aus 3-Nitro-2-Methylindol (s. o.) durch HNO_3 in Eisessig (A., A., *R. A. L.* [5] **12** I, 346).

Bz.,-Dinitro-2-Methylindol $C_9H_7O_4N_3 = (NO_2)_2C_6H_2<\substack{CH\\NH}>C.CH_3$. *B.* Aus 2-Methylindol durch Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,38) bis zum Aufhören der NO_2-Entwickelung (v. W., CL., *J. pr.* [2] **61**, 275). — Bräunlichgelbe Mikrokrystalle (aus vergällt denaturiertem Alkohol). Schmelzp.: 268°. Ziemlich löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Aether, unlöslich in Petroleumäther.

***1,2-Dimethylindol** $C_{10}H_{11}N = C_6H_4<\substack{CH\\N(CH_3)}>C.CH_3$ (*S. 220—221*). Bei der Condensation mit Tetramethyldiaminobenzhydrol (Spl. Bd. II, S. 658) entsteht die Leukobase eines violetten Farbstoffes (BAYER & Co., D.R.P. 128660; *C.* **1902** I, 610).

5-Chlor-1,2-Dimethylindol $C_{10}H_{10}NCl = C_6H_3Cl<\substack{CH\\N(CH_3)}>C.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von $ZnCl_2$ auf das Hydrazon aus unsymmetrischem Methyl-p-Chlorphenylhydrazin und Aceton (B. & Co., D.R.P. 128660; *C.* **1902** I, 610). — Blättchen von angenehmem Geruch. Schmelzp.: 67°. Mit Wasserdampf schwer flüchtig.

Das im Hptw. Bd. IV, S. 221, Z. 5 v. o. aufgeführte **Aethylmethylindol** *ist als* **2-Methyl-3-Aethylindol** $C_6H_4<\substack{C(C_2H_5)\\NH}>C.CH_3$ *erkannt* (vgl. PLANCHER, *G.* **28** II, 349) *und daher hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. IV, S. 228 und Spl. Bd. IV, S. 164.*

5-Chlor-1-Aethyl-2-Methylindol $C_{11}H_{12}NCl = C_6H_3Cl<\substack{CH\\N(C_2H_5)}>C.CH_3$. Farblose, rhombische Täfelchen von anisartigem Geruch (aus Ligroïn). Schmelzp.: 74°. Fichtenspanreaction: blauroth (B. & Co., D.R.P. 128660; *C.* **1902** I, 610).

Carbanilsäurederivat des 2-Methylindols, 2-Methylindol-N-Kohlensäureanilid $C_{16}H_{14}ON_2 = C_9H_8>N.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Carbanil und Methylketol beim Kochen, neben einer in Alkohol schwer löslichen Verbindung vom Schmelzp.: 235° (v. WALTHER, CLEMEN, *J. pr.* [2] **61**, 262). — Blättchen aus Xylol. Schmelzp.: 170°.

3-Methoxy-2-Methylindol $C_{10}H_{11}ON = C_6H_4<\substack{C(O.CH_3)\\NH}>C.CH_3$. *B.* Bei etwa 30-stündig Erhitzen vom Phenylhydrazon des Acetolmethyläthers (4 g) (Spl. zu Bd. IV, S. 767) im Wasserbade mit 8 g Phenylhydrazinchlorhydrat und 12 g Natriumacetat in 40 g 90%-igem Alkohol (neben einem unbeständigen gelben Körper) (LEONARDI, DE FRANCIS, *G.* **33** I, 320). — Farblose Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 82—83°. Löslich in warmem Wasser, Alkohol und Aether.

3) ***3-Methylindol, Skatol*** $C_6H_4<\substack{C(CH_3)\\NH}>CH$ (*S. 221—222*). *V.* Im Zibeth (WALBAUM, *B.* **33**, 1904). — [*B.* Man vermischt die Verbindung von Propionaldehyd mit Phenylhydrazin mit .... $ZnCl_2$ .... (E. FISCHER, *A.* **236**, 1838]; vgl. D.R.P. 38784; *Frdl.* I, 151. Aus o-Acetophenylaminoessigester (Spl. Bd. III, S. 98) beim Erhitzen mit Natronkalk oder Kochen der Toluollösung mit Natriumdraht, im letzteren Falle neben Skatolcarbonsäure (S. 173) (CAMPS, *B.* **32**, 3234). — Molekulare Verbrennungswärme: 1169,7 Cal. bei const. Volumen (BERTHELOT, ANDRÉ, *C. r.* **128**, 969). Verwendung zur Herstellung künstlicher Blumengerüche: HEINE & Co., D.R.P. 139869; *C.* **1903** I, 859.

S. 222, Z. 18 u. 19 v. o. statt: „Unlöslich in Wasser“ lies: „Unlöslich in Aether“.

***1,3-Dimethylindol** $C_{10}H_{11}N = C_6H_4<\substack{C(CH_3)\\N(CH_3)}>CH$ (*S. 222*). *B.* Durch Erhitzen

von 1-Methylindolessigsäure(3) (S. 173) auf 200—220° (Piccinini, *R. A. L.* [5] 8 I, 316). — Pikrat. Schmelzp.: 143—144°.

2-Oxy-3-Methylindol, 3-Methylindolinon(2), Atroxindol $C_6H_4<^{CH(CH_3)}_{NH}>C$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1371 und Spl. Bd. II, S. 838.*

N-Methylderivat des Atroxindols $C_6H_4<^{CH(CH_3)}_{N(CH_3)}>CO$ *s.* **1,3-Dimethylindo[lino]non(2)** *Hptw. Bd. IV, S. 223.*

1-Acetyl-3-Methylindolinon(2) $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_4<^{CH(CH_3)}_{N(CO.CH_3)}>CO$. *B.* [...] 3-Methylindolinon(2) (vgl. oben) und Essigsäureanhydrid (Brunner, *M.* 18, 536). — Nad[eln]. Schmelzp.: 79°.

Bz-Dibrom-3-Methylindolinon(2) $C_9H_7ONBr_2 = C_6H_2Br_2<^{CH(CH_3)}_{NH}>CO$. Beim Erwärmen von 3-Methylindolinon(2) (vgl. oben) in schwefelsaurer Lösung mit [...]wasser (Brunner, *M.* 18, 536). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 171°.

3) ***5-Methylindol:*** (*S. 222*). **2-Oxyderivat, p-Methyloxindol** $C_9H_9ON = CH_3.C_6H_3<^{CH_2}_{NH}>CO$. *B.* Bei der Reduction von 4-Nitro-m-Tolylessigsäure (Spl. Bd. II, S. 839) mit Sn + HCl (Reissert, Scherk, *B.* 31, 393). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$, Aceton und Eisessig.

Acetyl-p-Methyloxindol $C_{11}H_{11}O_2N = C_9H_8ON(CO.CH_3)$. Gelbliche Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 161°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig, schwerer in Benzol und $CHCl_3$ (R., Sch., *B.* 31, 393).

p-Methylisatin $C_9H_7O_2N$ = [...] und Derivate *s. Hptw. Bd. II, S. 1650—1652 u. Spl. Hptw. Bd. II, S. 960—961.*

4) ***Methylisoindol*** $C_6H_4<^{C(CH_3)}_{CH_2}>N$ (*S. 222*). *B.* Bei der Reductio[n von ...] phtalazin mit Zn + HCl (Gabriel, Eschenbach, *B.* 30, 3029).

5) ***Dihydrochinoline*** *s. Hptw Bd. IV, S. 253—254 u. Spl. Bd. I[V ...]*

Dihydrochinolinderivate *s. auch Hptw. Bd. IV, S. 223, Z. 28 u. 21 v.u., S. 269, Z. 9 v.o., S. 277, Z. 14 v.u., S. 278, Z. 14 v.o., Z. 20 v. u., S. 286, Z. 8 v. u., sowie Spl. Bd. IV, S. 188.*

3-Chlor-5-Nitro-2-Oxy-1-Methyl-1,2-Dihydrochinolin $C_{10}H_9O_3N_2Cl$ = [...] *B.* Durch Einwirkung von Ammoniak auf das Jodmethylat des 3-Chlor-5-Nitrochinolins (Hptw. Bd. IV, S. 264 sub b) (Decker, *B.* 36, 1207). — Gelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung zwischen 120° bis 130° zu einer schwarzen Masse.

3-Brom-5-Nitro-2-Oxy-1-Methyl-1,2-Dihydrochinolin C[...] $(NO_2)(OH)>N.CH_3$. *B.* Aus 3-Brom-5-Nitrochinolin Jodmethylat (S[...] von Ammoniak (D., *J. pr.* [2] 45, 179; *B.* 36, 1205). — Gelbe N[...] in Aether. Giebt mit Alkoholen Alkyläther (vgl. unten).

Als **Alkyläther** *dieser Verbindung sind die im Hptw Bd. I[V] S. 266, Z. 4 v. o., aufgeführten Alkoholate aufzufassen; s. auch* [...]

S. 222, Z. 4 v. u. statt: „s. m-Nikotin" lies: „[...]

7) ***Dihydroisochinolin.*** **Methylmethylenäther eines N-**[...] **isochinolins** $(CH_3.O)(CH_2:O_2)C_6H<^{CO.N(CH_3)}_{CH_2.CH_2}$ *s.* **Oxycotarn**[in ...]

Verbindungen C_9H_9ON **und Oxyderivate** d[...]

a) *Hydrocarbostyril (*S. 222*) *ist hier zu streichen. V*[...] *Spl. Bd. II, S. 835.*

c) *Phenyloxazolin $C_9H_9ON = C_6H_5.C<^{N.CH_2}_{O.CH_2}$ *s.* [...] *Bd. II, S. 728.*

... der Luft leicht verändert. Färbt sich mit HCl gelb, mit $FeCl_3$ dunkelviolett. — $(ON)_2H_2PtCl_6$. Gelblich braune Krystalle. Schmelzp.: oberhalb 250°.

Keto-Methylphenmorpholin $C_9H_9O_2N = C_6H_4<^{O-CH.CH_3}_{NH.CO}$ s. *Spl. Bd. II*, *Z. 11 v. u.*

Methyl-Oxycumarazin $C_9H_9O_2N = C_6H_4<^{O—C(OH).CH_3}_{CH:N}$ s. *Spl. Bd. III*, -54.

Verbindungen C_9H_9NS und Oxyderivate derselben (*S 223*). a) *μ-Methyl-benthiazol $C_6H_4<^{CH_2.S}_{N=C.CH_3}$ (*S. 223*). Verändert sich bei längerem Aufbewahren ... *B.* **30**, 1146).

α-Methyl-Ketodihydrobenzo-p-thiazin $C_9H_9ONS = C_6H_4<^{S—CH.CH_3}_{NH.CO}$.
... α-Brompropionsäure und o-Aminothiophenol (UNGER, GRAFF, *B.* **30**, 2395). — ... aus Ligroïn. Schmelzp.: 128°. Leichter löslich als Ketodihydrobenzo-p-Thiazin ... selbst.

μ-Phenylthiazolin $C_9H_9NS = {CH_2.S \atop CH_2.N}>C.C_6H_5$ *und sein p-Bromderivat s. Hptw.* ... *S. 1292 und Spl. Bd. II, S. 796.*

p-Methoxyphenylthiazolin $C_{10}H_{11}ONS = {CH_2.S \atop CH_2.N}>C.C_6H_4.O.CH_3$ s. *Hptw. Bd. II*, ...

Diketo-Phenyl-Tetrahydrothiazol $C_9H_7O_2NS = {C_6H_5.CH—S \atop CO.NH.CO}$ und Derivate s. *S. 195—196.*

Basen $C_{10}H_{11}N$ (*S. 224—227*).

3-Aethylindol* $C_6H_4<^{C(C_2H_5)}_{NH}>CH$ (*S. 224*). **2-Oxy-3-Aethylindol, 3-Aethyl-indolinon(2) $C_{10}H_{11}ON = C_6H_4<^{C(C_2H_5)}_{NH}>C.OH = C_6H_4<^{CH(C_2H_5)}_{NH}>CO$. *B.* Aus dem Butyrylphenylhydrazin mit Kalk bei 190—200° (BRUNNER, *M.* **18**, 539). — Gelbe Krystalle, monoklin (GRABER). Schmelzp.: 102,5°. Kp_{742}: 320—323°. Schwer ... in heissem Wasser und Aether, leicht in Alkohol. Die wässerige Lösung reducirt ... Kälte Kaliumpermanganat, beim Kochen FEHLING'sche Lösung. Mit conc. Schwefel-... und $K_2Cr_2O_7$ oder MnO_2, nicht aber mit $FeCl_3$, erfolgt rothviolette, schliesslich ... Färbung.

von 1-Methylindolessigsäure(3) (S. 173) auf 200—220° (Piccinin
Pikrat. Schmelzp.: 143—144°.

2-Oxy-3-Methylindol, 3-Methylindolinon(2), Atr

s. Hptw. Bd. II, S. 1371 und Spl. Bd. II, S. 838.

N-Methylderivat des Atroxindols $C_6H_4<$ CH(CH... N(C...

non(2) *Hptw. Bd. IV, S. 223.*

1-Acetyl-3-Methylindolinon(2) $C_{11}H_{11}O_2N$

3-Methylindolinon(2) (vgl. oben) und Essigsäureanh...
Schmelzp.: 79°.

Bz-Dibrom-3-Methylindolinon(2) C...

Beim Erwärmen von 3-Methylindolinon(2) ...
wasser (Brunner, *M.* 18, 536). — Farblose ...

3) ***5-Methylindol:**
(*S.* 222). **2-Oxyderivat, p-Methyl...**
$C_6H_3<{CH_2 \atop NH}>CO$. *B.* Bei der Redu...
säure (Spl. Bd. II, S. 839) mit Sn ...
393). — Nadeln aus Wasser. ...
Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$, ...

Acetyl-p-Methyloxindol ...
Gelbliche Nadeln aus Wasser ...
in Alkohol, Aether, Aceton und ...
$CHCl_3$ (R., Sch., *B.* 31, 393) ...

p-Methylisatin $C_9H_7O_2N$ ...
und Derivate *s. Hptw. Bd.* ...
S. 960—961.

4) ***Methylisoindol** ...

phtalazin mit Zn + H...

5) ***Dihydrochin...**

Dihydrochi...
Z. 28 u. 21 v. u., ...
Z. 20 v. u., S. ...

3-Chlor-...
$C_{10}H_9O_2N_2Cl$ ...

in der

e. u.).
g von
1, 613).
Kühlung
Alkohol
oholischer
31, 1944).

>C:CH₂.
7 I, 371). —
Schmelzp.:

ung von Benzoyl-
indolin (s. o.) (PL.,
ndig gegen $KMnO_4$.

r
ür-
ent-
mit
der

$C(CH_3)_2$, $C:CH_3$, N, C_6H_5

>C.CH₃. — Queck-
$SnCl_2$. Tafeln. Schmelzp.:
$(C_{17}H_{18}NCl)_2PtCl_4$. Nadeln.
Zersetzt sich bei 195°.
Sulfat. Nadeln. Schmelzp.:

B. Aus dem Phenylhydrazon

(PLANCHER, *G.* 28 II, 389). —
°. Kp₄₅: 185°. Liefert eine
ung) in 3-Aethyl-1,3-Dimethyl-
melzp.: 150—151°.

g) μ-p-Tolyloxazolin $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.O}{CH_2.N}>C.C_6H_4.CH_3$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1341.*

h) 2-Aethylbenzoxazin $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{O.CH.C_2H_5}{N:CH}$. **2-Aethyl-x-Chlorphenmorph**

$C_{10}H_{10}O_2NCl = C_6H_3Cl<\genfrac{}{}{0pt}{}{O-CH.C_2H_5}{NH.CO}$ *s. Spl. Bd. II, S. 417.*

* ***Verbindungen*** $C_{10}H_{11}NS$ (*S. 227*).

S. 227, Z. 11 v. u. statt: „*B.* **20**" *lies:* „*B.* **30**".

b) μ-Phenylpenthiazolin $C_6H_5.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{S.CH_2}{N.CH_2}>CH_2$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1293.*

p-Methoxyderivat *s. Hptw. Bd. II, S. 1541.*

c) β-Methyl-μ-Phenylthiazolin $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3.CH-S}{CH_2.N}>C.C_6H_5$ *und sein p-Bromderi*

Hptw. Bd. II, S. 1293 u. Spl. Bd. II, S. 796.

d) μ-o-Tolylthiazolin $CH_3.C_6H_4.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{S}>C_2H_4$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1335.*

e) μ-(p)-Tolylthiazolin $CH_3.C_6H_4.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{S}>C_2H_4$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1353, Z. 4*

f) 2-Aethylbenzo-p-thiazin $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{S.CH.C_2H_5}{N:CH}$. **2-Aethyl-3-Keto-Dih**

benzo-p-thiazin $C_{10}H_{11}ONS = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{S\quad CH.C_2H_5}{NH.CO}$. *B.* Aus α-Brombuttersäur o-Aminothiophenol (UNGER, GRAFF, *B.* **30**, 2395). — Prismen aus Ligroïn. Schm 105—106°. Schwer löslich in kaltem Ligroïn, sonst leicht löslich.

5. *Basen $C_{11}H_{13}N$ (*S. 227—229*).

2) * ***2-Methyl-3-Aethylindol*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_2H_5)}{NH—}>C.CH_3$ (*S. 228*). *B.* Entsteht, anderen Producten bei der Einwirkung von C_2H_5J auf Methylketol (S. 158) (PLA *G.* **28** II, 347; vgl. E. FISCHER, STECHE, *A.* **242**, 362). — Kp_{11}: 156—158° (CIA PL., *B.* **29**, 2476). Bildet mit CH_3J bei 170° 1,3-Dimethyl-2-Methylen-3-Aethylin (S. 167) (PL., *G.* **28** II, 379). — **Pikrat** $C_{11}H_{13}N.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 152—153° *G.* **28** II, 347).

5) *Die im Hptw. Bd. IV, S. 228, Z. 25 v. o. bis S. 229, Z. 2 v. o. aufgeführten bindungen sind nicht Abkömmlinge eines* ***Dimethyldihydrochinolins****, sonder kömmlinge des* ***2,3,3-Trimethylindolenins*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2}{N}>C.CH_3$ bezw. ***2-Me len-3,3-Dimethylindolins*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2}{NH——}>C:CH_2$. Vgl. BRUNNER, *B.* **31**, 612, *G.* **31** I, 181; PLANCHER, *B.* **31**, 1497; *G.* **28** II, 418; **31** I, 280.

2,3,3-Trimethylindolenin $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2}{N}>C.CH_3$. (Das Molekulargewic kryoskopisch bestimmt). *B.* Aus dem Phenylhydrazon des Methylisopropylketons Chlorzink (PLANCHER, *Ch. Z.* **22**, 38; *G.* **28** II, 427; *B.* **31**, 1496; PL., BETTI *G.* **29** I, 106). Durch Oxydation von 2,3,3-Trimethylindolin (S. 149) mit alkal $KMnO_4$-Lösung in der Kälte (PL., *G.* **28** II, 372; *B.* **31**, 1496). — Farblose, beweg Flüssigkeit. Kp_{27}: 125—130°. Kp_{744}: 228—229°. Riecht safranähnlich, doch stechend. Beständig gegen den Luftsauerstoff und Kaliumpermanganat. Wird $KMnO_4$ in der Wärme zu einer Säure vom Schmelzp.: 140° oxydirt, durch Zi HCl zu Trimethylindolin reducirt. Wird durch CH_3J in 1,3,3-Trimethyl-2-Meth indolin (S. 165) verwandelt. Liefert mit Benzoylchlorid und NaOH die Verbi $C_{18}H_{19}O_2N$ (s. u.). — $(C_{11}H_{13}N)_2.ZnCl_2$. Prismen aus Alkohol. Schmilzt bei 225° ohne Zersetzung. — **Pikrat** $C_{11}H_{13}N.C_6H_3O_7N_3$. Durchsichtige, gelbe Nadeln aus Al Schmelzp.: 158°.

Vorbindung $C_{18}H_{19}O_2N = C_{11}H_{13}N.C_7H_6O_2$. *B.* Aus Trimethylindolenin, Be chlorid und NaOH (PL., B., *G.* **29** I, 111). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schm 183°. Verliert beim Erwärmen kein Wasser. Beständig gegen kalte, 20%ige alkoho Kalilauge.

2'-Isonitrosoderivat des 2,3,3-Trimethylindolenins $C_{11}H_{12}ON_2$ = $C_6H_4 < \genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2}{N} > C.CH:NOH$. *B.* Aus Trimethylindolenin, Nitrit und Eisessig in der Kälte (Pl., B., *G.* **29** I, 113). — Nadeln aus Benzol-Petroleumäther. Schmelzp.: 156°. Wird durch Essigsäureanhydrid in das Nitril der 3,3-Dimethylindolenincarbonsäure(2) (S. 171–174) verwandelt.

1,3,3-Trimethyl-2-Methylenindolin (*im Hptw. Bd. IV, S. 228 als 1,3,4-Trimethyldihydrochinolin aufgeführt*) $C_{12}H_{15}N$ = [structure: C(CH₃)₂, C:CH₂, N.CH₃]. Zur Constitution s.: Brunner, *B.* **31**, 612; *M.* **21**, 156; Constitution der Salze vgl. unten. *B.* Durch Einwirkung von $ZnCl_2$ auf das Methylphenylhydrazon des Methylisopropylketons in alkoholischer Lösung (Br., *B.* **31**, 613; Plancher, *B.* **31**, 1497; *G.* **28** II, 427; *Ch. Z.* **22**, 34). Durch Einwirkung von KOH auf das Jodmethylat des 2,3,3-Trimethylindolenins (s. u.) (Pl.). Aus Methylketol (S. 158), CH_3J und 20%iger Kalilauge in Stunden bei 40° (Piccinini, *G.* **28** II, 87). Aus dem 2-Tertiärbutylindol (S. 167) bei längerem Erhitzen mit 3 Thln. CH_3J auf 110° (Pl., Forghieri, *R. A. L.* [5] **11** II, 186). — Vereinigt sich in ätherischer Lösung mit HJ zum 2,3,3-Trimethylindolenin-Jodmethylat (Br.). Methylirung: Pl., *G.* **28** I, 187. Die freie Base entfärbt Permanganatlösung sofort, die schwefelsaure Lösung dagegen ist gegen Permanganat einige Minuten beständig (Br.). Reagirt in wässeriger Lösung alkalisch (vgl. Hantzsch, Horn, *B.* **35**, 882). Entfärbung führt zu einem bei 137—138° schmelzenden Product (gelbe Blättchen) (Pl., *G.* **28** I, 193).

*Salze aus dem 1,3,3-Trimethyl-2-Methylenindolin, Tetramethylindoleniniumsalze $C_{12}H_{16}NX$ = $C_6H_4 < \genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2}{N(X)(CH_3)} > C.CH_3$ (*S. 228*). Zur Constitution vgl.: Br., *M.* **21**, 156; H., H., *B.* **35**, 879. — $C_{12}H_{16}NCl + FeCl_3$ (Br., *B.* **31**, 1946). — Jodid, Jodmethylat des 2,3,3-Trimethylindolenins $C_{12}H_{16}NJ$ (*S. 228, Z. 14 v. u.*). *B.* Aus 2,3,3-Trimethylindolenin und CH_3J (Pl., *B.* **31**, 1497). Durch Einwirkung von HJ auf die ätherische Lösung des 1,3,3-Trimethyl-2-Methylenindolins (Br., *B.* **31**, 613). Darst. Man vermischt 10 g Methyl-Isopropylketon-a-Methylphenylhydrazon unter Kühlung mit einer Lösung von 10 g Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in 20 ccm 95%igem Alkohol und lässt 3 Tage bei Zimmertemperatur einwirken. Analog entstehen mit alkoholischer Schwefelsäure oder ätherischer Oxalsäurelösung das Sulfat bezw. Oxalat (Br., *B.* **31**, 1944). — Sulfat $C_{12}H_{16}N.SO_4H$. Schmelzp.: 201°.

1-Aethyl-2-Methylen-3,3-Dimethylindolin $C_{13}H_{17}N$ = $C_6H_4 < \genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2}{N(C_2H_5)} > C:CH_2$. *B.* Aus 2,3,3-Trimethylindolenin und C_2H_5J (Pl., Bettinelli, *R. A. L.* [5] **7** I, 371). — Jodhydrat, Jodäthylat des 2,3,3-Trimethylindolenins $C_{13}H_{18}NJ$. Schmelzp.: 218°. — Pikrat. Schmelzp.: 125°.

Benzoylderivat $C_{20}H_{21}ON$ = $C_{13}H_{16}(CO.C_6H_5)N$. *B.* Durch Einwirkung von Benzoylchlorid in alkalischer Lösung auf das 1-Aethyl-2-Methylen-3,3-Dimethylindolin (s. o.) (Pl., B., *R. A. L.* [5] **7** I, 372). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 140°. Beständig gegen $KMnO_4$.

1-Phenyl-3,3-Dimethyl-2-Methylenindolin $C_{17}H_{17}N$ = [structure: C(CH₃)₂, C:CH₂, N, C₆H₅]. *B.* Aus dem Condensationsproduct von a-Diphenylhydrazin mit Isopropylmethylketon durch Stehenlassen mit Jodwasserstoffsäure oder mit Zinnchlorür und Salzsäure, als Jodhydrat bezw. Zinnchlorürdoppelsalz (Br., *B.* **31**, 1948; *M.* **21**, 164). Das Jodhydrat entsteht aus 1-Phenyl-2,3-Dimethylindol (S. 162) durch Erhitzen mit CH_3J (Br.). — Oel. Kp_{33}: 208°. Kp_{21}: 183—185°. Wird an der Luft sofort violett. Unlöslich in Wasser. — Salze $C_6H_4 < \genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2}{N(C_6H_5)(X)} > C.CH_3$. — Quecksilberchloriddoppelsalz. Schmelzp.: 189°. — $C_{17}H_{18}NCl + SnCl_2$. Tafeln. Schmelzp.: 123°. — $C_{17}H_{18}NCl + FeCl_3$. Säulchen. Schmelzp.: 162°. — $(C_{17}H_{18}NCl)_2PtCl_4$. Nadeln. Schmelzp.: 198°. — $C_{17}H_{18}NJ$. Nadeln. Schmelzp.: 192°. Zersetzt sich bei 195°. Löslich in heissem Alkohol. Durch Wasser zersetzlich. — Sulfat. Nadeln. Schmelzp.: 206°. — Pikrat. Blättchen. Schmelzp.: 111°.

6) *2-Aethyl-3-Methylindol* $C_6H_4 < \genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)}{NH} > C.C_2H_5$. *B.* Aus dem Phenylhydrazon des Diäthylketons (Spl. zu Bd. IV, S. 769) durch Chlorzink (Plancher, *G.* **28** II, 389). — Tafelförmige Krystalle aus Petroleumäther. Schmelzp.: 66°. Kp_{31}: 185°. Liefert eine Nitrosoverbindung. Wird durch CH_3J (unter Umlagerung) in 3-Aethyl-1,3-Dimethyl-2-Methylenindolin (S. 167) verwandelt. — Pikrat. Schmelzp.: 150—151°.

$H_{13}N = C_6H_4<^{C(CH_3)}_{N(CH_3)}>C.C_2H_5$. *B.* ... Spl. zu Bd. IV, S. 769) durch Erhitzen ... 11 II, 185). — Kp: 285—287°. ... Wasserbadtemperatur das 1,3,3-... Blätter (aus Benzol). Schmelzp.: 91°.

$C_6H_4<^{C(CH_3)(C_2H_5)}_{N}>CH$. 1,3-...

$N = C_6H_4<^{C(CH_3)(C_2H_5)}_{N(CH_3)}>CO$. *B.* Durch ... indolins (S. 167) mit Permanganat in ... 28 II, 384). — Liefert mit Bromwasser ...

Br_2. *B.* Durch Bromwasser aus obigem Indo... Nadeln (aus verdünnter Essigsäure).

...chinaldin:
... Hydro-p-Methylglaukoninsäure (Spl. zu ... der ... Menge Natronkalk oder durch ... p-Toluchinaldin (S. 206) über Zink... — Oel. Kp: 262—264°. Riecht ... — $(C_{11}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$. Gelbrothe Nadeln. ... Schmelzp.: 153°.

...hydrochinolin. 2-Oxyderivat $C_6H_4<^{CH_2.CH.C_2H_5}_{N\ \ \ \ C.OH}$ s. ... *Hptw. Bd. IV, S. 229, Z. 6 v. o.*

...Verbindungen $C_{11}H_{13}ON$ (*S. 229*). c) α,β-Dimethyl-μ-Phenyl... $>C.C_6H_5$ *s. Spl. Bd. II, S. 728.*

... Methyl-μ-Phenylpentoxazolin $^{CH_2.CH\text{———}O}_{CH_2.CH_2.N}>C.C_6H_5$ s. S... 728.

... Methyl-μ-p-Tolyloxazolin $^{CH(CH_3).O}_{CH_2\text{——}N}>C.C_6H_4.CH_3$ *s. Hptw. Bd.*

... Methyl-μ-Benzyloxazolin $^{CH(CH_3).O}_{CH_2\text{——}N}>C.CH_2.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd.*

... Benzylpentoxazolin $CH_2<^{CH_2.O}_{CH_2.N}>C.CH_2.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S...*

...Verbindungen $C_{11}H_{13}NS$ (*S. 229*). b) α,β-Dimethyl-μ-Phenyl... $^{CH_3.CH.S}_{CH_3.CH.N}>C.C_6H_5$ *s. Spl. Bd. II, S. 796.*

c und d) β-Methyl-μ-Tolylthiazoline $^{CH_3.CH.S}_{CH_2.N}>C.C_6H_4.CH_3$ *s. Hp... S. 1353 u. 1354.*

e) μ-o-Tolubenzylthiazolin $^{CH_2.S}_{CH_2.N}>C.CH_2.C_6H_4.CH_3$ *s. Spl. Bd. II, S...*

f und g) μ-o-Tolylpenthiazoline $CH_3.C_6H_4.C<^{N.CH_2}_{S.CH_2}>CH_2$ *siehe Hp... S. 1353 u. 1354.*

6. *Basen $C_{12}H_{15}N$ (*S. 229—230*).

1) *Die im Hptw. Bd. IV, S. 230, Z. 6—10 v. o. aufgeführte Verbindung ist k... ..., Trimethyldihydrochinolins, sondern ein Derivat des 2,3-Dimethyl-... indolenins* $C_6H_4<^{C(CH_3)(C_2H_5)}_{N}>C.CH_3$ *bezw. des 2-Methylen-3-Methyl-... indolins* $C_6H_4<^{C(CH_3)(C_2H_5)}_{NH}>C:CH_2$.

*1,3-Dimethyl-2-Methylen-3-Aethylindolin** $C_{13}H_{17}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)(C_2H_5)}{N(CH_3)}>C:$

Im Hptw. Bd. IV, S. 230, Z. 6 v. o. als **Tetramethyldihydrochinolin** *aufgeführt.* Das Jodhydrat entsteht durch Einwirkung von CH_3J auf 2-Methyl-3-Aethylindol oder auf 2-Aethyl-3-Methylindol (S. 165) (Pl., *G.* **28** II, 874). Durch Methylirung 3,3 Dimethyl 3-Aethylindolenins (Pl., *R. A. L.* [5] **9** I, 116). Durch Condensation vom ylphenylhydrazon des a-Methyläthylacetons (Spl. zu Bd. IV, S. 769) mit alkoholischem ink bezw. alkoholischer Jodwasserstoffsäure (Pl., *G.* **32** II, 398). Das Jodhydrat aus dem Jodhydrat des 1,3,3-Trimethyl-2-Aethylidenindolin (S. 168) beim langsamen (Pl., *R. A. L.* [5] **9** I, 118; Pl., Bonavia, *G.* **32** II, 440). — Kp_{760}: 245—250°. durch Permanganat zu 1,3-Dimethyl-3-Aethylindolinon(2) (S. 166) oxydirt. Giebt ein ylderivat vom Schmelzp.: 85—86°. — *$C_{13}H_{17}N.HJ = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)(C_2H_5)}{N(CH_3)(J)}>C.$ Schmelzp.: 244° (Zersetzung) (Pl.). — Pikrat $C_{13}H_{17}N.C_6H_3O_7N_3$. Monokline , *G.* **32** II, 408) Krystalle. Schmelzp.: 123—124° (Pl.).

Benzoylderivat $C_{20}H_{21}ON = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)(C_2H_5)}{N(CH_3)}>C:CH.CO.C_6H_5 =$

$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)(C_2H_5).C.CH:C.C_6H_5}{N(CH_3)\text{———————}O}$ (Pl., *R. A. L.* [5] **9** I, 117; *G.* **32** II, 400). *B.* Aus thyl Methylen-Aethylindolin (s. o.) und Benzoylchlorid + Alkali (Pl., *G.* **28** II, 380). Monokline (Bokris) Prismen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 119—120°. Giebt bei Hydrolyse neben einem basischen Product Benzoësäure und Acetophenon.

2-Tertiärbutylindol $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{NH}>C.C(CH_3)_3$. *B.* Aus dem Phenylhydrazon des ns bei 20 Minuten langem Erhitzen auf 190° (Plancher, Forghieri, *R. A. L.* [5] 186). — Farblose Krystalle (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 73°. Kp: 276—279° Zersetzung). Giebt mit Isoamylnitrit in Gegenwart von $NaO.C_2H_5$ ein Isonitroso- t (gelbe Krystalle vom Schmelzp.: 233°). Durch Erhitzen mit CH_3J entsteht das -Trimethyl-2-Methylenindolin (S. 165). — Pikrat. Rothbraun. Schmelzp.: 133°.

2-Isopropyl-3-Methylindol $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)}{NH}>C.C_3H_7$. *B.* Durch Condensation Aethylisopropylketon-Phenylhydrazons mittels alkoholischen Chlorzinks, neben imethyl-2-Aethylindolenin (S. 168) (Plancher, *R. A. L.* [5] **9** I, 117; Pl., Bonavia, II, 426). — Kp_{30}: 175—177°. Kp_{735}: 288—290°. Liefert bei zweitägigem Erhitzen H_3J auf 85—90° als Zwischenproducte das 2 Isopropyl-3,3 Dimethylindolenin (S. 170) 3-Isopropyl-2,3-Dimethylindolenin (S. 171) und daraus das 1,3,3-Trimethyl- athylidenindolin (S. 170) bezw. das 1,3-Dimethyl-3-Isopropyl-2-Methylenindolin) (Pl., *R. A. L.* [5] **11** II, 184). — Pikrat. Schmelzp.: 165—166°.

3,3-Diäthylindolenin $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_2H_5)_2}{N}>CH$ (oder polymer?). *B.* Aus 3,3-Di- dolenincarbonsäure(2) (S. 174) durch Destillation (Plancher, *G.* **28** II, 366). — 184—185°. Vereinigt sich leicht mit CH_3J.

1,3-Dimeth… = $C_6H_4<{C(C_2H_5)_2 \atop N(CH_3)}>CO$. *B.* Au…
Methylphenylh… – … durch Permanganat bei Eiskühlun…
ZnCl₂ auf … 2) $C_{13}H_{15}ONBr_2$ =
Dämpfen … …indolinon (s. o.) oder 1-Methyl-2-Ox…
2-Aethylid… … 28 II, 355, 360). — Nadeln aus Essi…
7) 3-… … aus Petroleumäther. Schmelzp.: 92—9…

3-Ae… $C_6H_4<{C(CH_3)_2 \atop N}>C.C_2H_5$. *B.* Aus de…
des … R. A. L. [5] 9 I, 120). Durch Co…
Lös… n mittels alkoholischen Chlorzinks neb…
bro… L. [5] 9 I, 117; Pl., Bonavia, *G.* 32…
… Schmelzp.: 52—53°. Kp₂₅: 129—130°. Dur…
…-2-Aethylidenindolin (s. u.). — Jodhydra…
… (Boeris) Krystalle. Schmelzp.: 137—13…
… 1,3-Dimethyl-2-Aethylindolenins $C_{12}H_{14}ON_2$ …
… Einwirkung von salpetriger Säure auf das e…

… [5] 9 I, 118; Pl., B., *G.* 32 II, 428). — Mo…
… — Das Benzylderivat bildet farblose Nad…

…-derivats $C_{14}H_{18}O_2N_2$ = $C_6H_4<{C(CH_3)_2 \atop N}>C(C…$
… (Boeris) Prismen (aus Petroleumäther). Schmelz…
… B., *G.* 32 II, 431).

…indolin $C_{12}H_{15}N$ = $C_6H_4<{C(CH_3)_2 \atop N(CH_3)}>C:CH.CH_3$.
… auf das 3,3-Dimethyl-2-Aethylindolenin (Pl., *R. A. L.*
… Aus dem 1,3-Dimethyl-2-Aethylindol (2,5 g) (S. 1…
… im Einschmelzrohre im Wasserbade (Pl., *R. A.*
… des Methylphenylhydrazons des Aethylisoprop…
… Trimethyl-2-Methylenindolin (S. 165) werden …
… auf 40° erwärmt; das so entstandene Jodhydrat wi…
… vereinigt und durch 25%ige Kalilauge z…
… An der Luft roth werdendes Oel. Kp₃₀: 170—17…
… mit Wasserdämpfen. Liefert bei der O…
… S. 162) neben einer Verbindu…
… 7 I, 359). Nimmt bei Behandlung …
… Spaltet mit HJ CH_3J ab (Pl., *G.* 28 I, 18…
… Pl., B.). — Jodhydrat $C_6H_4<{C(CH_3)_2 \atop N(CH_3)(J)}>$…
… Schmelzp.: 185—186°. Geht beim langsam…
… Dimethyl-2-Methylen-3-Aethylindolin-Jodhyd…
… Schmelzp.: 107—108°.
… Aus 1,3,3-Trimethyl-2-Aethylidenindolin (s. o.) u…
… 28 I, … — Rhombische Blättchen aus Petroleumäth…
… Kalilauge nicht, wohl aber durch 5%…
… *konnte diese Verbindung nicht erhalt…*

…*hydrochinolin* $C_6H_4<{C(CH_3)_2.CH_2 \atop N \quad\; C.CH_3}$. 2,4,4-T…

… $HO.C_6H_3<{C(CH_3)_2.CH_2 \atop N \quad\; C.CH_3}$. *B.* Dur…
… mittels alkoholischen Chlorzin…
… *B.* 32, 3701; vgl. v. P., *B.* 32, 366…
… m-Aminophenol und Mesityloxyd a…
… Pulver ohne scharfen Schmelzpunk…
… alkoholische Lösung violett.

…*nzylpyridein* $C_5H_5.CH_2.C_5H_8N$. *B.* A…
… der Reduction von 4-Benzylpyridi…

(Spl. zu Bd. IV, S. 378) mit Natrium + Alkohol (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **34**, 508; *C.* **1902** II, 397). — Flüssigkeit von Spermageruch. Kp: 280—282°. D^{20}_0: 1,016. — $(C_{12}H_{15}N)_2H_2PtCl_6$. Schmelzp.: 193—195°. — Pikrat $C_{12}H_{15}N.C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 129—131°.

```
                     CH:C(CH3)—C ——— NH        C(CH3):CH—C ——— NH
11) Base C12H15N =              C(CH3) |   oder |         C(CH3) |   .
                     C(CH3).CH—C ==== C(CH3)    CH:C(CH3)—C ——— C(CH3)
```

Zur Constitution vgl.: PLANCHER, *R. A. L.* [5] **11** II, 212. — *B.* Aus 2,4-Dimethylpyrrol durch dreitägiges Kochen mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung oder besser durch 24-stdg. Kochen mit Essigsäure und ZnO (PLANCHER, *B.* **35**, 2606). — Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 74°. Nimmt an der Luft grüne Färbung an. Giebt weder mit Isatin, noch mit Phenanthrenchinon Pyrrolreaction, dagegen schwache Fichtenspahnreaction. Reagirt nicht mit wasserfreier Oxalsäure. — Chloroplatinat. Orangerothe Prismen. Schmelzp.: 213° (unter Zersetzung). — $(C_{12}H_{16}N)AuCl_4$. Lichtgelbe Nadeln. Schmelzp.: 109°.

```
                     CH:C(CH3)—C ——— NH
12) Base C12H15N =   |         C(CH3) |
                     CH:C(CH3)—C ==== C(CH3)
```

(?). *B.* Durch Erhitzen von 2 g 2,4-Dimethylpyrrol, 3 g Acetonylaceton und 3 g ZnO in 100 ccm 90%iger Essigsäure (PLANCHER, *R. A. L.* [5] **11** II, 213). — Weisse Blättchen (aus Petroleumäther). Schmelzpunkt: 135°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt nicht die Pyrrolreactionen. — Chloroplatinat. Hellgelb. Schmelzp.: 157° (unter Zersetzung).

13) ***Methyl-Lilolidin.*** Diketoderivat s. *Hptw. Bd. IV, S. 189.*

α-Methyl-β-Aethyl-μ-Phenyloxazolin $C_{12}H_{15}ON = \frac{CH_3.CH.N}{C_2H_5.CH.O}>C.C_6H_5$. *B.* Aus 1-Benzoylamino-3-Brompentan durch Destillation der alkalischen Flüssigkeit mit Wasserdampf (JÄNICKE, *B.* **32**, 1103). — Oel. Kp_{35-37}: 160—162° (unter Zersetzung). Riecht nach Mohrrüben. — Pikrat $C_{12}H_{15}ON.C_6H_3O_7N_3$. Krystalle aus Wasser. Schmelzpunkt: 138°.

β-Methyl-μ-o-Tolubenzylthiazolin $C_{12}H_{15}NS = \frac{CH_3.CH.S}{CH_2.N}>C.CH_2.C_6H_4.CH_3$ s. Spl. *Bd. II, S. 839.*

7. *Basen $C_{13}H_{17}N$ (*S. 230—233*).

3) *Die im Hptw. an dieser Stelle beschriebene Verbindung ist nicht* ***Diäthyldihydrochinolin,*** *sondern* ***2-Methyl-3,3-Diäthylindolenin*** $C_6H_4<\frac{C(C_2H_5)_2}{N}>C.CH_3$. *B.* Durch Oxydation von 2-Methyl-3,3-Diäthylindolin (S. 151) mit alkalischer $KMnO_4$-Lösung in der Kälte (PLANCHER, *B.* **31**, 1495). Aus 2-Methylindol (S. 158) und C_2H_5J am besten bei 85—90° (PL., *G.* **28** II, 343; vgl. PICCININI, *G.* **28** II, 89). — Wird von salpetriger Säure in β,β-Diäthylindolenin-α-Formoxim (s. u.) übergeführt (PL., *G.* **28** II, 406). Liefert mit CH_3J 1-Methyl-2-Methylen-3,3-Diäthylindolin (s. u.), mit Essigsäureanhydrid 1-Acetyl-2-Methylen-3,3-Diäthylindolin (S. 170) und 2-Acetonyl-3,3-Diäthylindolenin (S. 175). Beständig gegen kalte Permanganatlösung. Wird von siedender Permanganatlösung zu 3,3-Diäthylindolenincarbonsäure(2) (S. 174) oxydirt (PL.).

2^1-Isonitrosoderivat, β,β-Diäthylindolenin-α-Formoxim $C_{13}H_{16}ON_2 = C_6H_4<\frac{C(C_2H_5)_2}{N}>C.CH:NOH$. *B.* Aus Methyldiäthylindolenin, Natriumnitrit und Eisessig (PL., *G.* **28** II, 406). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 169°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Petroleumäther, ziemlich schwer in Wasser. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Wird durch Essigsäureanhydrid bei kurzem Erhitzen acetylirt, bei langem Erhitzen in 3,3-Diäthylindolenincarbonsäure(2)-Nitril (S. 174) verwandelt. Wird durch Benzoylchlorid + Alkali benzoylirt.

Acetylderivat des 2^1-Isonitrosoderivats $C_{15}H_{18}O_2N_2 = C_6H_4<\frac{C(C_2H_5)_2}{N}>C.CH:NO.CO.CH_3$. *B.* Aus Diäthylindoleninformoxim (s. o.) und Essigsäureanhydrid bei kurzem Erhitzen (PL., *G.* **28** II, 408). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 100°.

1-Methyl-2-Methylen-3,3-Diäthylindolin $C_{14}H_{19}N = C_6H_4<\substack{C(C_2H_5)_2\\N(CH_3)}>C:C$
B. Aus dem Jodmethylat des 2-Methyl-3,3-Diäthylindolenins (Hptw. Bd. IV, S. 230, Z. 25 v. durch Kalilauge (Pl., *G.* **28** II, 340). — Kp_{25}: 147—150°; Kp_{753}: 257—260°. Reduci durch Natrium und Alkohol zum N-Methylderivat des 2-Methyl-3,3-Diäthylindolins (S. 1 Oxydirbar durch Permanganat zu 1-Methyl-3,3-Diäthylindolinon(2) (S. 168).

***1,3,3-Triäthyl-2-Methylenindolin** $C_{15}H_{21}N = C_6H_4<\substack{C(C_2H_5)_2\\N(C_2H_5)}>C:CH_2$. *Im H Bd. IV, S. 230, Z. 23 v. u. als* **Triäthyldihydrochinolin** *aufgeführt.* Zur Constitu vgl. Pl., *B.* **31**, 1490. — *B.* Aus Methylketol (S. 158), C_2H_5J und 20%iger Kalilauge d zweitägiges Kochen (Piccinini, *G.* **28** II, 90). — Kp_{760}: 265°. Reducirbar durch Zinn HCl zu einer Base vom Kp_{760}: 274—275°, deren Pikrat (Schmelzp.: 243°) sich le wieder rückwärts oxydirt (Pl., *G.* **28** II, 344). — Pikrat. Goldgelbe, monokline (Bo Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 119—120° (Pl.).

1-Acetyl-2-Methylen-3,3-Diäthylindolin $C_{15}H_{19}ON = C_6H_4<\substack{C(C_2H_5)_2\\N(CO.CH_3)}>C:CH$
B. Aus Methyldiäthylindolenin, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei 150° (Plan *G.* **28** II, 357). — Kp_{18}: ca. 185—187°. Wird durch längeres Erhitzen in 2-Aceto 3,3-Diäthylindolenin (S. 175) umgelagert. Verseifbar durch alkoholische Kalilauge.

3) *Die im Hptw. Bd. IV, S. 230, Z. 10 v. u. bis S. 231, Z. 2 v. o. aufgeführten V bindungen sind nicht Derivate eines* ***Tetramethyldihydrochinolins***, *sondern Derivat* ***2-Isopropyl-3,3-Dimethylindolenins*** $C_6H_4<\substack{C(CH_3)_2\\N}>C.CH(CH_3)_2$. Vgl. Plan *B.* **31**, 1499; *G.* **28** II, 432.

2-Isopropyl-3,3-Dimethylindolenin $C_6H_4<\substack{C(CH_3)_2\\N}>C.C_3H_7$. *B.* Aus 2- propyl-3-Methylindol (S. 167) und CH_3J bei 60—90° (Pl., *R. A. L.* [5] **9** I, 120; [5] **11** II, 1 Durch Einwirkung von $ZnCl_2$ auf in Alkohol gelöstes Diisopropylketonphenylhydra (Pl., *B.* **31**, 1498; *G.* **28** II, 430). — Farblose Prismen (aus Petroleumäther). Schm punkt: 80°. Kp_{760}: 250—260°. Flüchtig mit Wasserdampf. Riecht erfrischend und gleich etwas stechend. Färbt sich nicht an der Luft. Ist beständig gegen $KMnO_4$.

***1,3,3-Trimethyl-2-Methoäthylidenindolin** $C_{14}H_{19}N = C_6H_4<\substack{C(CH_3)_2\\N(CH_3)}>C:C(CH$
Im Hptw. Bd. IV, S. 230, Z. 9 v. u. als **Pentamethyldihydrochinolin** *aufgeführt. B.* A Methylketol (S. 158), 1,3,3-Trimethyl-2-Methylenindolin (S. 165) oder 1,3,3 Trimet 2-Aethylidenindolin (S. 168) durch Erwärmen mit CH_3J in 20%iger Alkalilauge (Pic *R. A. L.* [5] **7** I, 364; *G.* **28** II, 87). Das Jodhydrat entsteht durch 2-stdg. Erhizen 2-Isopropyl-3,3-Dimethylindolenin mit CH_3J auf 100°; man zerlegt durch KOH (P *B.* **31**, 1499; *G.* **28** II, 432). — Golddoppelchlorid. Schmelzp.: 152—155° (Pl.).
*$C_{14}H_{19}N.HJ = C_6H_4<\substack{C(CH_3)_2\\NJ(CH_3)}>C.CH(CH_3)_2$. Prismen. Schmelzp.: 178—179° (P 185° (Pl.). Geht bei 10 Minuten langem Erhitzen auf 180—190° in das Jodhydrat 1,3-Dimethyl-3-Isopropyl-2-Methylenindolins, Schmelzp.: 232° (S. 171), über (Pl., *R. A.* [5] **11** II, 183). — Pikrat $C_{14}H_{19}N.C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 128—1 (Pl., *G.* **28** II, 45).

S. 230, Z. 7 v. u. statt: „G. ***21***" *lies: „G.* ***21** II*".

***Jodmethylat** $C_{15}H_{22}NJ = C_6H_4<\substack{C(CH_3)_2\\N[(CH_3)_2J]}>C:C(CH_3)_2$ (*S. 230, Z. 2 v. u.*). Fa lose Nädelchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 180°. Liefert mit KOH zwei Hydrox (s. u.) (Pl., *R. A. L.* [5] **7** I, 365). — Entsprechendes Pikrat $C_{15}H_{22}N.O.C_6H_2O_6$ Schmelzp.: 121—122° (Pl., *G.* **28** II, 49).

S. 230, Z. 1 v. u. statt: „G. ***21***" *lies: „G.* ***21** II*".

Basen aus dem Jodmethylat des 1,3,3-Trimethyl-2-Methoäthylidenindol $C_6H_4<\substack{C(CH_3)_2\\N(CH_3)_2(OH)}>C:C(CH_3)_2$ und $C_6H_4<\substack{C(CH_3)_2\\N(CH_3)}>C(OH).C(CH_3)_2$?. a) Flüssi Base. *B.* Durch Zerlegen des Jodmethylats (s. o.) mit siedender Kalilauge (Pl., *R. A.* [5] **7** I, 365; *G.* **28** II, 48). — Oel. Flüchtig mit Wasserdampf. Schwerer als Wa Die wässerige Lösung reagirt alkalisch. Giebt mit Säuren die dem Jodmethylat (s. entsprechenden Salze.

b) Feste Base $C_{15}H_{23}ON$. *B.* Durch Zerlegen des Jodmethylats (s. o.) mit kal Kalilauge (Pl.). — Prismen. Schmelzp.: 73—74°. Wandelt sich leicht in die flüs Base (s. o.) um. — $C_{15}H_{22}NCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 164—165°. — Pikrat $C_{15}H_{22}$ $O.C_6H_2O_6N$. Schmelzp.: 129—130°.

...id (Hptw. Bd. I, S. 192) im Autoclaven auf 95—100° (PL., R. A. L. [5] 11 II, ...im zweitägigen Erhitzen von 2 Isopropyl-3-Methylindol (S 167) mit CH_3J auf ... bei niederer Temperatur neben seinem Isomeren, dem 1,3,3-Trimethyl-...ylidenindolin (S. 170) (PL.). — $C_{14}H_{19}N.HJ$. Schmelzp.: 232°. *B.* Entsteht ... kurzem Erhitzen des isomeren Jodhydrats des 1,3,3-Trimethyl-2-Metho-...ndolins auf 190° (PL.). — Pikrat. Schmelzp.: 121—122°.

...C-Methylhexahydrocarbazol

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH—C—C(CH}_3\text{)—CH}_2\text{—CH}_2 \\ \text{CH—C—CH—CH}_2 \\ \text{CH—NH—CH}_2 \end{array}$$

... 12-stdg. Erhitzen des N-Methyl-C-Methyltetra-...azols (Spl. zu Bd. IV, S. 339) mit Jodwasserstoff-... Phosphor auf 150° und dann auf 200—230° ..., R. A. L. [5] 9 I, 220). Aus der Verbindung ..., welche aus Tetrahydrocarbazol durch $CHCl_3$ (Hptw. Bd. IV, S. 339 u. Spl. dazu) durch HJ + P ...ost. R. A. L. [5] 10 I, 307). Liefert mit $KMnO_4$ ...rahydrocarbazolenin (Spl. zu Bd. IV, S. 342). — $C_{13}H_{17}N.HBr$. Farblose Krystalle. ...: 228°. — $C_{13}H_{17}N.HJ$. Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 196° ... — Pikrat. Krystalle. Schmelzp.: 161°. Leicht löslich in Alkohol.

...tohydroacridin $\begin{matrix} CH_2.CH_2.C:CH.C.CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2.C:N-C.CH_2.CH_2 \end{matrix}$. **Oktohydroacridindion**

...N = $\begin{matrix} CH_2\,CO\,.\,C:CH.C.CO\,.\,CH_2 \\ CH_2\,CH_2.C:N-C.CH_2.CH_2 \end{matrix}$. *B.* Durch Einwirkung von $NaNO_2$ auf in ... Salzsäure gelöstes Dekahydroacridindion (Spl. zu Bd. IV, S. 342) (VORLÄNDER, ... A. 309, 363). — Weisse Nadeln (aus Benzol + Petroleumäther). Schmelzp.: ...°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, ... sich nicht mit Pikrin-, Oxal- oder Chrom-Säure, sowie $PtCl_4$ und $HgCl_2$. Liefert ... Destillation über Zinkstaub Acridin (Hptw. Bd. IV, S. 405).

...oxim $C_{13}H_{14}O_2N_2$. Schmilzt gegen 250° unter Zersetzung (vorher Braun-...). Schwer löslich in Alkohol, leichter in siedendem Eisessig (V., K., A. 309, 364).

...obase $C_{13}H_{13}O_2N$ (identisch mit Oktohydroacridindion?, s. o.). *B.* Durch ... Destillation des Dekahydroacridindions (Spl. zu Bd. IV, S. 342) (V., K., A. 309, ... Nadeln (aus Wasser oder aus Benzol + Petroleumäther). Schmelzp.: 144°. — ...N.HCl. Nadeln aus Wasser. Leicht löslich in Wasser. Nicht hygroskopisch. ...oxim der Ketobase $C_{13}H_{13}O_2N$: $C_{13}H_{14}O_2N_2$. Schmilzt gegen 280° unter Zer-... (vorher Bräunung). Schwer löslich in Alkohol und Wasser (V., K., A. 309, 365).

...rbindungen $C_{13}H_{17}ON$ (*S. 232—233*). a) *Benzaldiacetonamin ...CH, CO.CH_2.C(CH_3)_2 — NH (*S. 232—233*). *B.* Durch Verrühren von Benzyliden-...yd (Hptw. Bd. III, S. 173) mit wässerigem Ammoniak (PAULY, B. 32, 2244).

...aldiacetonalkamin $C_{13}H_{19}ON$ = $CH_2.CH(OH).CH_2$ ... (*S. 232*). Ueber

[illegible]benzaldiacetonalkamin $C_{14}H_{19}O_2N$ = [illegible] $C(CH_3)_2$ (labile Modification). Schmelzp.: 108—109° [illegible] Einige Ester und deren N-Alkylderivate besitzen mydriati[illegible] [illegible] D.R.P. 95622; *C.* 1898 I, 1048).

3a. 2,2-Dimethyl-6-Styrylpiperidin $C_{15}H_{21}N$ = $C_6H_5.CH:CH.CH—CH_2—CH_2$ / $NH.C(CH_3)_2.CH_2$.

[illegible]derivat $C_{15}H_{19}ON$ s. *Cinnamaldiacetonamin Hptw. Bd. III, S. 61.*

[illegible] Basen $C_nH_{2n-9}N$.

Benzylidenmenthylamin $C_{10}H_{17}(NH_2):CH.C_6H_5$. *B.* Durch Reduction von [illegible] [illegible]oxim (WALLACH, *A.* 305, 265). — Kp_{10}: 200—205°.

[illegible] ***„Tetrahydropropylphenylazinden"***. Ketoderivat s. *Hptw. Bd. IV, S.* [illegible]

I. *Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_2N$ u. s. w. der Basen $C_nH_{2n-9}N$ (*S. 234—241*).

1. *Säuren $C_9H_7O_2N$ (*S. 235—236*).

1) ***Indolcarbonsäure(2)*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{NH}>C.CO_2H$ (*S. 235—236*). {*B.* .... (E. Fis[illegible] *A.* 236, 142;} vgl. D.R.P. 38784; *Frdl.* I, 154).

Hydrazid $C_9H_9ON_3$ = $NC_8H_6.CO.NH.NH_2$. *B.* Aus dem Indolcarbonsäuremeth[illegible]ester (Hptw. Bd. IV, S. 235) mittels Hydrazins (PICCININI, SALMONI, *G.* 32 I, 252). — Blättch[illegible] Erweicht bei 230°, schmilzt bei 241°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Salzsäure [illegible] Essigsäure. Reducirt in wässeriger Lösung stark $AgNO_3$.

Azid $C_9H_6ON_4$ = $NC_8H_6.CO.N_3$. *B.* Aus dem Hydrazid (s. o.) — in mit [illegible] angesäuertem Wasser suspendirt — mittels einer Lösung von Alkalinitrit (P., S., *G.* 3[illegible] 253). — Farblose Blättchen, gegen 140° sich zersetzend.

1-Aethylindolcarbonsäure(2) $C_{11}H_{11}O_2N$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N(C_2H_5)}>C.CO_2H$ (*S. 2*[illegible] *B.* {... (E. FISCHER, HESS, *B.* 17, 565;} vgl. MICHAELIS, ROBISCH, *B.* 30, 2811). — Wird [illegible] unterchlorigsaurem Natrium in N-Aethyl-3,3-Dichloroxindol (Spl. Bd. II, S. 818) übergefü[illegible]

1-Propylindolcarbonsäure(2) $C_{12}H_{13}O_2N$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N(C_3H_7)}>C.CO_2H$. a) Norm[illegible] propylverbindung. *B.* Bei der Einwirkung verdünnter Salzsäure auf Propylphe[illegible] hydrazonbrenztraubensäure (M., R., *B.* 30, 2815). — Nadeln. Schmilzt bei 170°. Sub[illegible] mirt bei höherer Temperatur und zerfällt dann in N-Propylindol (S. 157) + CO_2.
b) Isopropylverbindung. Schmelzp.: 183° (M., ILMER, *B.* 30, 2818).

1-Isobutylindolcarbonsäure(2) $C_{13}H_{15}O_2N$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N(C_4H_9)}>C.CO_2H$. Nade[illegible] Schmelzp.: 152° (M., I., *B.* 30, 2820).

1-Isoamylindolcarbonsäure(2) $C_{14}H_{17}O_2N$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N(C_5H_{11})}>C.CO_2H$. Schme[illegible] punkt: 122° (M., I., *B.* 30, 2821).

2. *Säuren $C_9H_7O_3N$ (*S. 236—238*).

a) ***Indoxylsäure*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{NH}>C.CO_2H$ s. *Hptw. Bd. II, S. 1440 und Spl. Bd.* [illegible] *S. 662, 863.*

b) ***3-Oxyindolcarbonsäure(5):***

O,N-Diacetylderivat $C_{13}H_{11}O_5N$ = $HO_2C.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(O.CO.CH_3)}{N(CO.CH_3)}>CH$. *B.* Aus Acetylphenylglycin-o-p-Dicarbonsäure durch Essigsäureanhydrid (BAYER & Co., D.R.P. 113240; *C.* 1900 II, 615). — Schwach gelb gefärbte krystallinische Masse. Schmelzp.: 250° (unt[illegible] Zersetzung). Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol, leichter in heissem Eises[illegible] Giebt beim Erwärmen mit Sodalösung die intensiv blaue Lösung der Indigocarbonsäur[illegible]

HO_2C / C(OH) / NH [structural formula]

indolessigsäure(3) $C_6H_4<\underset{NH}{C(CH_2.CO_2H)}>CH$. **1-Methylindolessigsäure (3)**

$O_2N = C_6H_4<\underset{N(CH_3)}{C(CH_2.CO_2H)}>CH$. *B.* Der Ester bildet sich bei 200° aus 1-Methyl- Hptw. Bd. IV, S. 218) und Diazoessigester (Spl. Bd. I, S. 844) und wird durch KOH (Piccinini, *R. A. L.* [5] 8 I, 315). — Prismen aus Benzol-Petroleumäther. Schmelz- 128—129°. Verwandelt sich bei 200—220° unter Verlust von Kohlendioxyd in Dimethylindol (S. 159—160). — $Ag.C_{11}H_{10}O_2N$. — **Pikrat**. Schmelzp.: 178—174°.

uren $C_{10}H_9O_3N$ (*S. 240*).

ethyl-3-Oxyindolcarbonsäure(2), 5-Methyl- lsäure, p-Tolindoxylsäure:

ester $C_{12}H_{13}O_3N = C_{10}H_8NO_3(C_2H_5)$. *B.* Durch von p-Toluidomalonsäureester (Spl. Bd. II, S. 283) (Blank, *B.* 31, 1816; D.R.P. 109416; *C.* **1900** II, Krystalle. Schmelzp.: 155—156°. Leicht löslich in und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroïn, löslich in Alkalien. Durch Kochen lien und nachheriges Durchleiten von Luft entsteht p, p'-Dimethylindigo (Spl. Bd. II, . 13 v. o. und Z. 20 v. u.; *an letzterer Stelle ist eine falsche Structurformel gegeben.* hydrid $C_{20}H_{14}O_4N_2$. *B.* Durch längeres Erhitzen des Methylesters auf 240—250° , Reissbach, *B.* 35, 525). — Gelbliches, krystallinisches Pulver. Sublimirbar. Sehr lich. Die Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt

Methyl-3-Oxyindolcarbonsäure(2):

ester $C_{12}H_{13}O_3N = C_{10}H_8NO_3(C_2H_5)$. *B.* Aus o-Toluido- ureester durch Erhitzen auf 250—255° (Cassella & Co., 09416; *C.* **1900** II, 406). — Farblose Nadeln. Schmelz- 140°.

drocarbostyril-Bz-carbonsäure $HO_2C.C_6H_3<\underset{NH.CO}{CH_2.CH_2}$ *s. Hptw. Bd. II, Z. 25 v. o.*

6,7-Trioxy-3,4-Dihydrochinolincarbonsäure (5)

N =

te *s. Hptw. Bd. II, S. 2045 (und Berichtigung dazu im imethoxyldihydrooxychlorchinolincarbonsäure, Dimethoxyl- lorchinolinlacton und Dioxydihydrochinolinlacton.*

uren $C_{11}H_{11}O_2N$ (*S. 240—241*).

-Methylindolessigsäure(3) $C_6H_4<\underset{NH}{C(CH_2.CO_2H)}>C.CH_3$ (*S. 240—241*). *B.*

3,4-Methylendioxybenzaldiacetonalkamin $C_{14}H_{19}O_3N$ = $CH_2:O_2:C_6H_3.CH—NH—C(CH_3)_2$ / $CH_2.CH(OH).CH_2$ (labile Modification). Schmelzp.: 108—109° (Sch., D.R.P. 95623; *Frdl.* V, 796). Einige Ester und deren N-Alkylderivate besitzen mydriatische Wirkungen (Sch., D.R.P. 95622; *C.* 1898 I, 1048).

8a. 2,2-Dimethyl-6-Styrylpiperidin $C_{15}H_{21}N$ = $C_6H_5.CH:CH.CH—CH_2—CH_2$ / $NH.C(CH_3)_2.CH_2$.

4-Ketoderivat $C_{15}H_{19}ON$ s. *Cinnamaldiacetonamin Hptw. Bd. III, S. 61.*

10. Basen $C_{17}H_{25}N$.

1) ***Benzylidenmenthylamin*** $C_{10}H_{17}(NH_2):CH.C_6H_5$. *B.* Durch Reduction von Benzylidenmenthonoxim (Wallach, *A.* 305, 265). — Kp_{10}: 200—205°.

2) ***„Tetrahydropropylphenylazinden"***. Ketoderivat *s. Hptw. Bd. IV, S. 343, Z. 10 v. u.*

I. *Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_2N$ u. s. w. der Basen $C_nH_{2n-9}N$ (*S. 234—241*).

1. *Säuren $C_9H_7O_2N$ (*S. 235—236*).

1) ****Indolcarbonsäure(2)*** $C_6H_4<^{CH}_{NH}>C.CO_2H$ (*S. 235—236*). [*B.* .... (E. Fischer, *A.* 236, 142;] vgl. D.R.P. 38784; *Frdl.* I, 154).

Hydrazid $C_9H_9ON_3$ = $NC_8H_6.CO.NH.NH_2$. *B.* Aus dem Indolcarbonsäuremethylester (Hptw. Bd. IV, S. 235) mittels Hydrazins (Piccinini, Salmoni, *G.* 32 I, 252). — Blättchen. Erweicht bei 230°, schmilzt bei 241°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Salzsäure, Essigsäure. Reducirt in wässeriger Lösung stark $AgNO_3$.

Azid $C_9H_6ON_4$ = $NC_8H_6.CO.N_3$. *B.* Aus dem Hydrazid (s. o.) — in mit ... angesäuertem Wasser suspendirt — mittels einer Lösung von Alkalinitrit (P., S., *G.* ... 253). — Farblose Blättchen, gegen 140° sich zersetzend.

*1-Aethylindolcarbonsäure(2) $C_{11}H_{11}O_2N$ = $C_6H_4<^{CH}_{N(C_2H_5)}>C.CO_2H$ ... *B.* [.... (E. Fischer, Hess, *B.* 17, 565;] vgl. Michaelis, Robisch, *B.* 30, 2811). — W... unterchlorigsaurem Natrium in N-Aethyl-3,3-Dichloroxindol (Spl. Bd. II, S. 818) über.

1-Propylindolcarbonsäure(2) $C_{12}H_{13}O_2N$ = $C_6H_4<^{CH}_{N(C_3H_7)}>C.CO_2H$. a) N... propylverbindung. *B.* Bei der Einwirkung verdünnter Salzsäure auf Prop... hydrazonbrenztraubensäure (M., R., *B.* 30, 2815). — Nadeln. Schmilzt bei 1... mirt bei höherer Temperatur und zerfällt dann in N-Propylindol (S. 157) + C...

b) Isopropylverbindung. Schmelzp.: 183° (M., Lunkb, *B.* 30, 2818).

1-Isobutylindolcarbonsäure(2) $C_{13}H_{15}O_2N$ = $C_6H_4<^{CH}_{N(C_4H_9)}>C.CO_2H$ ... Schmelzp.: 152° (M., L., *B.* 30, 2820).

1-Isoamylindolcarbonsäure(2) $C_{14}H_{17}O_2N$ = $C_6H_4<^{CH}_{N(C_5H_{11})}>C.CO_2H$ ... punkt: 122° (M., L., *B.* 30, 2821).

2. *Säuren $C_9H_7O_3N$ (*S. 236—238*).

3) ***Indoxylsäure*** $C_6H_4<^{C(OH)}_{NH}>C.CO_2H$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1440* ... *S. 862—863.*

4) ***3-Oxyindolcarbonsäure(5):***

O,N-Diacetylderivat $C_{13}H_{11}O_5N$ = $HO_2C.C_6H_4<^{C(O.CO.}_{N(CO}$ ... HO_2C... $^{CH_3)}_{CH_3)}>CH$. *B.* Aus Acetylphenylglycin-o-p-Dicarbonsäure ... durch Essigsäureanhydrid (Bayer & Co., D.R.P. 113240; *C.* 1900 II, 615). — Schwach gelb gefärbte krystallinische Masse. S... Zersetzung). Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol, leichter ... Giebt beim Erwärmen mit Sodalösung die intensiv blaue Lösung ...

4. *Säuren $C_{10}H_9O_3N$ (*S. 238—240*).

S. 238, Z. 14—13 v. u. statt: „134° (Walker; vgl. Nef)" lies: „131° (Walker); 134° (Nef)".

2) ***3-Methylindolcarbonsäure(2), Skatolcarbonsäure*** $C_6H_4<^{C(CH_3)}_{NH}>C.CO_2H$ (*S. 239*). *B.* Neben Skatol (S. 159), durch Kochen von o-Acetophenylaminoessigester (Spl. Bd. III, S. 96) mit Natriumdraht in Toluollösung (Camps, *B.* **32**, 3234).

S. 240, Z. 20 v. o. statt „261" lies: „364".

8) ***Indolessigsäure(3)*** $C_6H_4<^{C(CH_2.CO_2H)}_{NH}>CH$. **1-Methylindolessigsäure(3)** $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_4<^{C(CH_2.CO_2H)}_{N(CH_3)}>CH$. *B.* Der Ester bildet sich bei 200° aus 1-Methylindol (Hptw. Bd. IV, S. 218) und Diazoessigester (Spl. Bd. I, S. 844) und wird durch KOH verseift (Piccinini, *R. A. L.* [5] **8** I, 315). — Prismen aus Benzol-Petroleumäther. Schmelzpunkt: 128—129°. Verwandelt sich bei 200—220° unter Verlust von Kohlendioxyd in das 1,3-Dimethylindol (S. 159—160). $Ag.C_{11}H_{10}O_2N$. — Pikrat. Schmelzp.: 173—174°.

5. *Säuren $C_{10}H_9O_3N$ (*S. 240*).

3) ***5-Methyl-3-Oxyindolcarbonsäure(2), 5-Methylindoxylsäure, p-Tolindoxylsäure:*** **Aethylester** $C_{12}H_{13}O_3N = C_{10}H_8NO_3(C_2H_5)$. *B.* Durch Erhitzen von p-Toluidomalonsäureester (Spl. Bd. II, S. 283) auf 250° (Blank, *B.* **31**, 1816; D.R.P. 109416; *C.* **1900** II, 406). — Krystalle. Schmelzp.: 155—156°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroïn, löslich in Alkalien. Durch Kochen mit Alkalien und nachheriges Durchleiten von Luft entsteht p,p'-Dimethylindigo (Spl. Bd. II, S. 961, Z. 13 v. o. und Z. 20 v. u.; *an letzterer Stelle ist eine falsche Structurformel gegeben.*

Anhydrid $C_{20}H_{14}O_4N_2$. *B.* Durch längeres Erhitzen des Methylesters auf 240—250° (Conrad, Reinbach, *B.* **35**, 525). — Gelbliches, krystallinisches Pulver. Sublimirbar. Sehr wenig löslich. Die Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt grün.

4) ***7-Methyl-3-Oxyindolcarbonsäure(2):*** **Aethylester** $C_{12}H_{13}O_3N = C_{10}H_8NO_3(C_2H_5)$. *B.* Aus o-Toluidomalonsäureester durch Erhitzen auf 250—255° (Cassella & Co., D.R.P. 109416; *C.* **1900** II, 406). — Farblose Nadeln. Schmelzpunkt: 140°.

5) ***Hydrocarbostyril-Bz-carbonsäure*** $HO_2C.C_6H_3<^{CH_2.CH_2}_{NH.CO}$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1851, Z. 25 v. o.*

5a. 4,6,7-Trioxy-3,4-Dihydrochinolincarbonsäure(5)

$C_{10}H_9O_5N$ =

Derivate *s. Hptw. Bd. II, S. 2045 (und Berichtigung dazu im Spl.): Dimethoxyldihydrooxychlorchinolincarbonsäure, Dimethoxyldihydrochlorchinolinlacton und Dioxydihydrochinolinlacton.*

6. *Säuren $C_{11}H_{11}O_2N$ (*S. 240—241*).

2) ****2-Methylindolessigsäure(3)*** $C_6H_4<^{C(CH_2.CO_2H)}_{NH}>C.CH_3$ (*S. 240—241*). *B.* Der aus Methylketol (S. 158) und Diazoessigester (Spl. Bd. I, S. 844) bei 200° entstehende Ester wird durch KOH verseift (Piccinini, *R. A. L.* [5] **8** I, 317). — Prismen (aus Aceton und Petroleumäther). Schmelzp.: 204°. — Pikrat. Schmelzp.: 193—194°.

3) ****Skatolessigsäure, 3-Methylindolessigsäure(2)*** $C_6H_4<^{C(CH_3)}_{NH}>C.CH_2.CO_2H$ (*S. 241*). *B.* Entsteht durch Fäulniss von Eiweiss auch bei Gegenwart von Sauerstoff (Salkowski, *H.* **27**, 302).

6) ***3,3-Dimethylindolenincarbonsäure(2)*** $C_6H_4<^{C(CH_3)_2}_{N}>C.CO_2H$. **Nitril** $C_{11}H_{12}N_2 = C_6H_4<^{C(CH_3)_2}_{N}>C.CN$. *B.* Aus dem 2¹-Isonitroderivat des 2,3,3-Trimethylindolenins (S. 165) durch Essigsäureanhydrid (Plancher, Bettinelli, *G.* **29** I, 114). — Kp_{30}:

6. *„Cinnamyldihydrotrimethylchinolin" $C_{21}H_{21}ON$ (*S. 243*). *Zur Constitution des Ausgangsmaterials vgl. S. 165.* Monokline Tafeln aus Aceton (Boeris, *Z. Kr.* **32**, 513).

G. *Basen $C_nH_{2n-11}N$ (Chinolinbasen) (*S. 243—376*).

S. 243, Z. 23 v. o. In der Formel des Chinolins ist „ana" statt „an" zu lesen.

Vergleichende Versuche am Chinolin, seinen Homologen und Isochinolin über die Vereinigungsgeschwindigkeit mit *Alkylhalogeniden*: Menschutkin, *Ж.* **34**, 411; *C.* **1902** II, 86. Aus den Jodmethylaten des Chinolins und ähnlichen Verbindungen entstehen durch Einwirkung von kaustischen Alkalien in Folge von Umlagerung der primär gebildeten Ammoniumhydroxyde C-Oxy-N-Methyldihydrobasen. Diese Oxydihydroverbindungen werden von rothem Blutlaugensalz zu Ketoverbindungen (Chinolone) oxydirt, falls die OH-Gruppe an einem secundären C-Atom sitzt; sie reagiren mit Alkoholen beim einfachen Erwärmen unter Bildung von Aethern (Decker, *B.* **35**, 2588, 2589).

Ueber Condensation von Chinolinbasen mit *Formaldehyd* vgl.: Koenigs, *B.* **34**, 4322.

S. 247, Z. 12 v. o. statt: „β-**Chloroxydichlorpyrindon**" *lies:* „β-**Chloroxychlorpyrindon**".

S. 247, Z. 13 v. o. Die Formel muss lauten: „$C_5H_2ClN<\begin{matrix}CO—\\C(OH)\end{matrix}>CCl$."

2. *Basen C_9H_7N (*S. 247—307*).

1) ***Chinolin** (*S. 247—299*). *B.* Durch Erhitzen von Tetrahydrochinolin (S. 141) mit Jod in alkoholischer Lösung (Schmidt, *Ar.* **237**, 563). — *Darst.* [.... Arsensäure ... (Knueppel, *B.* **29**, 704]; D.R.P. 87334; *Frdl.* **IV**, 1135). — Absorbirt bei 10° ca. 1,5 Mol. H_2O. 100 Thle. Wasser lösen 6 Thle. Chinolin. Mol. Verbrennungswärme: 1123,0 Cal. bei const. Druck (Delépine, *C. r.* **126**, 964). Oberflächenspannung: Dutoit, Friderich, *C. r.* **130**, 328. Kryoskopisches Verhalten in Anilin- und Dimethylanilin-Lösung: Ampola, Rimatori, *G.* **27** I, 43, 63. Leitvermögen in flüssigem SO_2: Walden, Centnerszwer, *Ph. Ch.* **39**, 556. Dielektricitätsconstante: Turner, *Ph. Ch.* **35**, 428; Schlundt, *C.* **1901** I, 1195. Dielektricitätsconstante bei niedriger Temperatur: Dewar, Fleming, *C.* **1897** II, 564. Geht durch Erhitzen mit Schwefel auf 180° in Thiochinanthren $C_{18}H_{12}N_2S_2$ (nicht $C_{18}H_{10}N_2S_2$, vgl. *Hptw. Bd. IV, S. 248, Z. 15 v. o.*) (S. 190) über (Edinger, *B.* **33**, 3769; E., Ekeley, *B.* **35**, 96). Liefert beim Erwärmen mit der gleichen Gewichtsmenge Dichloressigsäure Chinolinmethylenchlorid (S. 178), beim Erwärmen mit überschüssiger Dichloressigsäure dagegen salzsaures Chinolin (Hptw. Bd. IV. S. 248); aus molekularen Mengen von Chinolin und Dichloressigsäure entsteht in alkoholischer Lösung das Dichloracetat (Reitzenstein, *A.* **326**, 320). Einwirkung von Trichloressigester: R., *A.* **326**, 324. Bei Einwirkung von Monobrombernsteinsäure entsteht kein Betain, sondern fumarsaures Chinolin (Simon, Dubreuil, *C. r.* **132**, 421). Verhalten gegen Tannin und Gallussäure: de Coninck, *C. r.* **125**, 37.

*Salze und Halogen-Additionsproducte (*S. 248—249*). — $C_9H_7N.HCl.Br_2$. *B.* Durch 3-stdg. Einleiten von Chlor in ein Gemisch von Chinolin und HBr in verdünnter wässeriger Lösung (Trowbridge, *Am. Soc.* **21**, 70). Gelbe Nadeln aus Chloroform. Schmelzpunkt: 101—102°. — [*$C_9H_7N.ClJ.HCl$. Gelber Niederschlag .... (Dittmar, *B.* **18**, 1618); D.R.P. 80358; *Frdl.* **I**, 177). Schmelzp.: 112°. Schwer löslich in Chloroform (Tr., *Am. Soc.* **21**, 70, 71). — $(C_9H_7N.HCl)_2TlCl_3$. Schwach röthliche Nadeln (aus verdünnter Salzsäure) (Renz, *B.* **35**, 1118). — $(C_9H_7N.HCl)_2.TiCl_4$. Gelbes Pulver (Rosenheim, Schütte, *Z. a. Ch.* **26**, 243). — $(C_9H_7N.HCl)_2.CeCl_4$. *B.* Durch Lösen von CeO_2 in methylalkoholischer Salzsäure und Zusatz von Chinolinchlorhydrat (Koppel, *Z. a. Ch.* **18**, 308). Gelber, krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in Methylalkohol, schwerer in Aethylalkohol. Wird durch Wasser unter Cl-Entwickelung zersetzt. — $(C_9H_7N.HCl)_2.TeCl_4$ (Lenher, *Am. Soc.* **22**, 140). — $C_9H_7N.HCl.SbFl_3$ (Redenz, *Ar.* **236**, 272). Mit Wasser und Alkohol sich zersetzende Nädelchen (aus verdünnter Salzsäure). Schmelzp.: 200° — $C_9H_7N.HCl.BiCl_3$. Krystallinisch (Vanino, Hauser, *B.* **34**, 417). — $(C_9H_7N.HCl)_2.BiCl_3$. Krystallpulver. Ziemlich schwer löslich (H., V., *B.* **33**, 2272). — *$(C_9H_7N.HCl)_3.BiCl_3$. Rhombische(?) Prismen (Schiff, *B.* **34**, 805). — $C_9H_7N.HCl.AgCl$. *B.* Durch Zufügen von conc. Salzsäure zu einer Lösung von Chlorsilber in Chinolin und schwaches Erwärmen (Renz, *B.* **35**, 1955). Ziemlich lichtbeständige Nadeln. Wird von Alkoholen, nicht aber von Aether zersetzt. — *Normales Chloraurat $C_9H_7N.HCl.AuCl_3$. Aus salzsaurem Chinolin und $HAuCl_4$ in wässeriger Lösung. Schmilzt bei 235—238° und zersetzt sich gegen 260° (Fenner, Tafel, *B.* **32**, 3226). — Abnormes Chloraurat $(C_9H_7N.HCl)_2AuCl_3$. Durch Zufügen von $HAuCl_4$

.JBr. *B.* Durch Sättigen der wässerigen Lösung von Chinolinhydrojodid (s. o.)
(Tr., *Am. Soc.* **21**, 71). Rothe Krystalle. Schmelzp.: 109°. Schwer löslich in
Alkohol. — $(C_9H_7N.HBr)_2TeBr_4$ (L., *Am. Soc.* **22**, 140). — $C_9H_7N.HBr.BrJ_2$.
Nadeln. Wird von kaltem Wasser gar nicht, von NH_4-Carbonatlösung nur
zersetzt (V., H., *B.* **35**, 665). — $C_9H_7N.BrJ$. *B.* Durch Fällen der wässerigen
Salzsauren Chinolinlösung mit Bromjod (Mouneyrat, *C. r.* **136**, 1471). Schmelz-
8—140°. — $C_9H_7N.HJ$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 135° (Tr.,
21, 67). — $C_9H_7N.HJ.J_4$. Schwarze Tafeln (aus 60%igem Alkohol). Schmelz-
° (Tr., *Am. Soc.* **21**, 69). — $(C_9H_7N.HJ)_2.TlJ_3$. Rothe Tafeln aus Alkohol (Renz,
13). — $C_9H_7N.HJ.BiJ_3$. Rothe Kryställchen. In viel Jodwasserstoffsäure oder
mit tief rother Farbe löslich. Wird von Wasser nur wenig, von Ammonium-
lösung leicht zersetzt (V., H., *B.* **35**, 665) — Chlorochromat $C_9H_7N.HCrO_3Cl$.
Krystalle (R. J. Meyer, Best, *Z. a. Ch.* **22**, 197). — Ueberchromsaures Salz
CrO_4. Krystallplättchen. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether,
Chloroform und CS_2. Nicht lange haltbar. Beim Erhitzen unter starker Licht-
g verpuffend (Wiede, *B.* **31**, 3142). — $C_9H_7N.H_3PO_4$. *B.* Beim Erwärmen von
säure mit viel Chinolin. Existirt in zwei Modificationen gleicher Zusammen-
von denen die eine — farblose Nadeln (aus Alkohol) — in Alkohol löslich, die
rin unlöslich ist. Beide Salze sind leicht löslich in Wasser (Raikow, Schtar-
, *Z.* **25**, 280).

iumglycerophosphat $Ca(C_3H_8PO_6)_2.2C_9H_7N$. Fast unlöslich in Wasser und
Adrian, Trillat, *Bl.* [3] **19**, 687). — Dichloracetat $C_9H_7N.C_2H_2O_2Cl_2$. Weisse
Schmelzp.: 63—64°. Leicht löslich in Wasser. Reagirt in wässeriger Lösung
...ensteis, *A.* **326**, 321). — Trichloracetat $C_9H_7N.C_2HO_2Cl_3$. *B.* Aus Chinolin
Trichloressigsäure, sowie auch aus den Componenten in ätherischer oder
koholischer Lösung (Reitz., *A.* **326**, 315). Weisse Krystalle (aus absolutem
Schmelzp.: 100°. Leicht löslich in kaltem Wasser. Reagirt in Lösung stark
eht beim Erhitzen auf 100° unter Abspaltung von Chloroform in Chinolinchlor-
bzw. Bd. IV, S. 248) über. — Chinolinrhodanid. Krystalle. Schmelzp.: 140°.
slich in Wasser und Alkohol (Edinger, D.R.P. 86251; *Frdl.* IV, 1136). —
-Zink-Rhodanid. Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 145° (E., D.R.P. 86148;
1139). — $(C_9H_7N)_2H_2TiO(SCN)_4.4H_2O$. Gelbbrauner, krystallinischer Nieder-
Rosenheim, Cohn, *Z. a. Ch.* **28**, 170). — Chinolin-Wismuth-Rhodanid.
76°. Löslich in Glycerin und Aceton (E., D.R.P. 86148; *Frdl.* IV, 1139). —
saures Chinolin $C_9H_7N.C_7H_{18}O_9$. Schwach gelbe Nadeln. Schmilzt bei 153°
unter Schaumbildung (Simon, *Ar.* **240**, 533).

bindungen von Chinolin mit Metallsalzen (*S. 249—250*). $2C_9H_7N$ +
Weisse prismatische Krystalle. Schwer löslich in Wasser (Reitz., *Z. a. Ch.* **18**,
$C_9H_7N + TlCl_3$. Weisses Krystallpulver (Renz, *B.* **35**, 1113). — $2C_9H_7N + ZrCl_4$
, *Am. Soc.* **20**, 835). — $C_9H_7N + ThCl_4$ (M.). — $2C_9H_7N + PbCl_4$ (M.). —
+ PbJ_2, *s. Hptw. Bd. IV, S. 249, Z. 17—18 v. o.* — $C_9H_7N.BiCl_3$. *B.* Durch
von Chinolin zu einer Lösung von Wismuthchlorid in Aceton (V., H., *B.* **34**,
ystallbrei. Etwas löslich in Aceton. Wird von Wasser nur langsam zersetzt.
i der Destillation in seine Componenten. — $C_9H_7N.BiJ_3$. Rothes Krystall-

6. „Cinnamyldihyd

G. *B

Vergleichende V
Vereinigung
Aus den Jodmeth
Einwirkung von
Ammoniumhydroxyd
werden von rothem
OH-Gruppe an einem
Erwärmen unt
Ueber Condensatio

pyrindo

2. *Basen

1) *Chinolin*
im alkohol
29,
100 Thle. Wasser
Druck
Kryoskopische
Die
C₁₃H₁N₂S
38

…ung $C_{13}H_{16}ONJ_2 = C_9H_7N(CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2J)J$. Gelbe Nädelchen aus …melzp.: 176° (S.).

…ung $C_{22}H_{22}ON_2J_2 = [C_9H_7N(J).CH_2.CH_2]_2O$. Rubinrothe Prismen aus …hmelzp.: 254° (unter Zersetzung). Ziemlich schwer löslich (S.).

S. 252. Z. 4 v. o. statt: „44°" lies: „77°".

…oxypropylchinoliniumhydroxyd $C_{12}H_{15}O_3N = HO.CH_2.CH(OH).CH_2.(HO)$… Durch 6—7-stdg. Erhitzen von Chinolin mit Glycerin-α-Chlorhydrin auf 140° … des Chlorids mit Silberoxyd (BIRNENTHAL, *B.* **33**, 3503). — Die stark alkalisch …rige Lösung färbt sich bald kirschroth und zersetzt sich beim Eindampfen. … $C_{12}H_{14}O_2NCl$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 170° (unter Braunfärbung). … in Wasser, viel schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether und Aceton. — … $2HgCl_2$. Nadeln. Schmelzp.: 114—115°. — $(C_{12}H_{14}O_2NCl)_2PtCl_4$. Täfelchen. …—283°. — $C_{12}H_{14}O_2NCl.AuCl_3$. Niederschlag. Schmelzp.: 100—101°. — …$H_{14}O_2N.O.C_6H_2(NO_2)_3 + H_2O$. Krystalle. Schmelzp.: 120°.

…chinoliniumsalze $C_9H_7N(CH_2.C_6H_5)X$ (*S. 252*). *Benzylchinolinium-… …nolinchlorbenzylat $C_9H_7N.C_7H_7Cl$ (*S. 252*). *B.* Durch mehrstündiges … Gemisches aus 35 g Chinolin, 35 g Benzylchlorid, 16 ccm Wasser und 20 ccm … unter Luftabschluss (REYCHLER, *Bl.* [3] **29**, 135). Farblose Prismen (aus …kohol). Enthält etwa 1,3 % Wasser. Beginnt zwischen 130° und 140° sich … schmilzt unter Aufblähen bei 170°. Leicht löslich in Wasser, weniger … Alkohol. Ist optisch inactiv. — Chinolinbenzylrhodanid $C_9H_7N(C_7H_7)$… Aus dem Chinolinchlorbenzylat (s. o.) und Rhodankalium in gekühlter, conc. …holischer Lösung (EDINGER, D.R.P. 80768; *Frdl.* IV, 1138). Hellgelbliche …melzp.: 98°. — Rhodanzink-Doppelsalz. Schmelzp.: 110° (E., D.R.P. … IV, 1139). — Rhodanwismuth-Doppelsalz. Gelb. Zersetzt sich bei … in Aceton (E.). — Benzylchinolin-d-Camphersulfonat $C_9H_7N.C_7H_7$… *B.* Aus äquimolekularen Mengen Chinolinchlorbenzylat (s. o.) und Silber-…nat in alkoholischer Lösung (REYCHLER, *Bl.* [3] **29**, 135). Farblose Blätter … + Alkohol oder + Aceton); enthält etwa 1 Mol. Wasser. Schmelzp.: 122°. … in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Benzol und Aether, ziemlich löslich … Essigäther + Aceton. $[\alpha]_D$ in wässeriger Lösung bei 17—20°: +11,46° …,2064), in alkoholischer Lösung bei 17°: +24,83° (p = 9,447). Das wasserfreie … beginnt zwischen 130—140° sich zu färben, sintert zwischen 145—150° und …schen 150 und 156° (höchster beobachteter Schmelzp.: 155—156°). Nicht in … Modificationen zu spalten.

…n-Tribromxylenolbromid *s. Hptw. Bd. IV, S. 253, Z. 22 v. o.*

…lin-Dibrompseudocumenolbromid *s. Hptw. Bd. IV, S. 250, Z. 19 v. o.*

…olinbetaïn $C_{11}H_9O_2N + H_2O = C_9H_7N\!<^{CH_2}_{O-}\!>CO + H_2O = C_9H_7N(OH)$… (*S. 253*). — $(C_{11}H_9O_2N)_2HCl.H_2O$. *B.* Aus molekularen Mengen Chinolin …chloressigsäure in absolut-alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur …, *A.* **326**, 323). Weisse Krystalle (aus verdünntem Alkohol + Aether). …156°. Reagirt in wässeriger Lösung sauer. Giebt mit $AgNO_3$ einen Nieder-… mit Natriumamalgam keine Blaufärbung. Färbt sich beim Erwärmen mit … gelb. — $C_{11}H_9O_2N.HCl$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von … Monochloressigsäure auf dem Wasserbade (IHLDER, *Ar.* **240**, 519). Braun-…chen. Schmelzp.: 215°. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger leicht in … wenig in Aether. — $C_{11}H_{10}O_2NCl.AuCl_3$. Nadeln. Schmelzp.: 135—136°. …$_2N_2$.HBr (vgl. auch SIMON, DUBREUIL, *C. r.* **132**, 420). *B.* Beim Umkrystalli-… Chinoliniumbromidessigesters (s. u.) aus Alkohol (I., *Ar.* **240**, 518). Gelbe …Schmelzp.: 200°.

…liniumjodidessigsäuremethylester $C_{12}H_{12}O_2NJ = C_9H_7N(CH_2.CO_2.CH_3)J$. … Spiesse aus Alkohol. Schmelzp.: 151—152° (unter Zersetzung). Löslich in … Alkohol mit röthlichbrauner Farbe (WEDEKIND, *A.* **318**, 107).

…iniumbromidessigsäureäthylester $C_{13}H_{14}O_2NBr = C_9H_7N(CH_2.CO_2.C_2H_5)Br$. …molekularen Mengen von Chinolin und Monobromessigsäureäthylester (Hptw. … in Gegenwart von Aether (I., *Ar.* **240**, 517). — Farblose Nadeln (aus Alkohol … Schmilzt bei 180°. Zersetzt sich sehr leicht bei 100°. Leicht löslich in Alkohol …r, sehr wenig in Aether. Wenig beständig. Geht bereits beim Umkrystalli-… Alkohol zum Theil in das anomale Chinolinbetaïn-Bromhydrat $(C_{11}H_9O_2N)_2.HBr$ ….

…oliniumjodidessigsäureäthylester $C_{13}H_{14}O_2NJ = C_9H_7N(CH_2.CO_2.C_2H_5).J$. *B.* …ndes Erwärmen äquimolekularer Mengen Chinolin und Monojodessigester (Spl. Bd. I, …, W., OECHSLEN, *B.* **35**, 3586). — Braunrothe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 174°.

Additionsproducte mit Chloral, Tribromxylenolbromid, [illegible]
Hydrochinon s. *Hptw. Bd. IV, S. 253, Z. 14—32 v. o. u. Spl. Bd. IV,* [illegible]

Verbindung von Chinolin mit Pyrogallol $C_{33}H_{27}O_3N_3$ = [illegible]
Prismen aus Chinolin. Schmelzp.: 56—57°. Leicht löslich in Alkohol, A[illegible]
form. Wird in Benzol zerlegt (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 1208).

Verbindung von Chinolin mit Triphenylcarbinol (C_9H[illegible]
Derbe Krystalle (aus viel Chinolin enthaltendem Benzol). Schmelzp.: [illegible]
in Alkohol, Aether und Benzol. Zersetzt sich leicht (TSCHITSCHIBABIN, [illegible]

Additionsproduct aus Chinolinchlorhydrat und Chinon [illegible]
B. Aus dem entsprechenden Jodhydrat (s. u.) durch Zersetzung [illegible]
Salzsäure (ORTOLEVA, *G.* **33** I, 168). — Helle Nadeln. Schmelzp.: 14[illegible]
Alkalien mit Roth- und in alkoholischer Kalilauge mit Blaugrün Fa[illegible]

Additionsproduct aus Chinolinjodhydrat und Chinon [illegible]
B. Bei vorsichtigem Zusatz von 2 g gepulvertem Jod zu einer etw[illegible]
von 2 g Hydrochinon in 2 g Chinolin und 20 ccm Alkohol (O., *G.* 3[illegible]
von HJ zu einer Mischung von Chinon und Chinolin (O.). — G[illegible]
(aus Wasser). Schmelzp.: 223—225°. Löslich in warmem Wasser, lei[illegible]
unlöslich in Aether.

Chinolinverbindung des 2,6-Bis-o-äthoxyphenyltetra[illegible]
s. *Spl. Bd. III, S. 544.*

***Chinolinjodmethylat** $C_{10}H_{10}NJ = C_9H_7N.CH_3J$ (*S. 250*) [illegible]
einer Mischung gleicher Volumina Chinolin und Benzol mit [illegible]
2276). Zur Darstellung vgl. auch: MARCKWALD, MEYER, *B.* **33**, 18[illegible]
Bei der Destillation mit 4 Mol.-Gew. $^1/_2$-norm. Natronlauge unte[illegible]
man ein Destillat, welches nach dem Ansäuern und Eindampfen [illegible]
chinoliniums (s. u.), des Methyldihydrochinolins und des 1 M[illegible]
liefert (D., ELIASBERG, *B.* **36**, 1213). — **Hydrat** $C_{10}H_{10}NJ$ [illegible]
krystallisiren der wasserfreien Verbindung aus Wasser oder verd[illegible]
punkt: 72°. Giebt das Krystallwasser im Vacuum allmählich a[illegible]
$CH_3J.J_4$. Aus Alkohol dunkelgrüne Krystalle. Schmelzp.: 70° (T[illegible]
BRIDGE, *Am. Soc.* **21**, 69).

***Methylchinoliniumhydrat** $C_9H_7N(CH_3)(OH)$ =
(*S. 250, Z. 27 v. o.*). *B.* Entsteht in Lösung (stark alkalisch[illegible]
dem Chlorid (s. u.) und Silberoxyd (HANTZSCH, KALB, *B.* **32**, 31[illegible]
Ueber das Verhalten zu Aether s. D., *B.* **36**, 1210.

Die von LA COSTE als ***Methylchinolinoxyd** $C_{20}H_{18}ON_2$ ([illegible]
Z. 27 v. u.) beschriebene Substanz (vgl. auch H., K., *B.* **32**, [illegible]
(D., *B.* **36**, 1208).

*$C_9H_7N.CH_3Cl + H_2O$ (*S. 250, Z. 20 v. u.*). *B.* Aus [illegible]
durch Schütteln der wässerigen Lösung mit frisch gefälltem [illegible]
— $C_9H_7N.CH_3Cl.Br_2$. Aus Chloroform gelbe Schuppen. [illegible]
21, 70). — $C_9H_7N.CH_3Br$. *B.* Beim Durchleiten von CH[illegible]
Soc. **21**, 67). Farblose Nadeln. Schmelzp.: 70°. Leicht [illegible]
Aether und Chloroform, schwer in Aceton, unlöslich in [illegible]
— *$C_9H_7N.CH_3Br.Br_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: [illegible]
Aether, schwer löslich in Chloroform, leicht in absolut[illegible]
$CH_3Br.JBr$. Aus absolutem Alkohol gelbe Platten. [illegible]
21, 71). — **Methylchinoliniummethylsulfat.** [illegible]
J. pr. [2] **64**, 94). Liefert bei der Nitrirung nur ein 5-Ni[illegible]
liniumpikrat $C_9H_7N.CH_3.(C_6H_2O_7N_3)$ (*S. 250, Z. 10 v. u.*) [illegible]
1318).

Chinolinmethylenchlorid $C_{10}H_9NCl_2$ = C_9H_7N [illegible]
Theile Chinolin und Dichloressigsäure und erwärmt [illegible]
bade (KAUFMANN, *A.* **336**, [illegible]). — [illegible] $PtCl_4$ [illegible]
Schmelzp.: 212°.

***Chinolinäthylnitrat** [illegible] = $C_9H_7N.C_2H_5$ [illegible]
Nitrirung: D., *A.* **33**, [illegible]

***β-Oxyäthylchinoliniumsalze, Chinolin-β-O**[illegible]
[illegible]

Verbindungen des symm. [illegible]
[illegible]

...ndung $(C_9H_6N.NO)_2$ als grün-

...rchinolin (*S. 254*). *B.* Durch
... (S. 187, 188) mit $POCl_3 + PCl_5$
... beim Erhitzen mit wässerigem
... (50 % der Theorie), nebenher
... ist; alkoholisches Ammoniak
..., SCHALLER, *J. pr.* [2] **56**, 204).
...lhydrazin und α-Hydrazochinolin

...: „(*Zersetzungspunkt: 122°*)".
...-Dichlorchinolin (*S. 256*). *B.*
... auf 150°, neben Tetrachlorchinolin
... 30, 2420; *J. pr.* [2] **56**, 280). —

...ges Erhitzen von 6-Chlor-1-Methyl-
...-180° (O. FISCHER, *B.* **35**, 3668).
... destillirbar. Riecht schwach nach

...Methylchinolon(2) (S. 187) und PCl_5
...elzp.: 98—99°. Schwer löslich in
...

... Trichlorchinolin. *B.* Aus
... Umsetzung mit Cu_2Cl_2 (CLAUS,
...: 150°.

...itzen von o-Toluchinolin (S. 203) mit
...r Verbindung $C_{12}H_{11}N_2S_2$ (EDINGER,
...1°. Löslich in Eisessig, unlöslich

... 2 Bromchinolin (*S. 256*). *B.*
... mit PBr_5 auf 120—140° (O. FISCHER,

...etzt sich beim Stehen unter Rück-
...68 Anm.).
... $+ 2H_2O$" lies: „$(C_9H_6BrN.CH_3Cl)_2$.

...nstitution vgl.: CLAUS, HOWITZ, *J. pr.*
... Austausch von NH_2 gegen Wasser-
...*starrt unterhalb 0° krystallinisch. Kp:*

...*Entsteht neben* .... [2] **50**, *235)*".
...*en Passus*: „*Strahlig krystallinische*

...*Gelbe Prismen* .... *235)*".
...ahydrochinolin-8-Sulfonsäure, Brom und

... Dibromchinolin bei nicht zu langem
... mehr als 1 Mol.-Gew. PBr_5 auf 125°
...Menge bei der Diazotirung des 4-Amino-
... Brom-4 Aminochinolin (CL., FROBENIUS,
...Wasser. Schmelzp.: 29—30°. Siedet bei
...chinolin (Hptw. Bd. IV, S. 258). Beim
... Leichter löslich in verdünnten Säuren
... bildet gelbe Prismen (aus Wasser) vom

...
... *53*" lies: „*J. pr.* [2] *53*".
Aus Tetrahydrochinolin-8-Sulfonsäure, Brom
. 104).

Chinoliniumchloridacetanilid $C_{17}H_{15}ON_2Cl + H_2O = C_9H_7N(Cl).CH_2.CO.NH.C_6H$[illegible] $+ H_2O$. *B.* Aus dem Bromid (s. u.) und AgCl (SCHEDA, *Ar.* **241**, 126). — Farblo[illegible] Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 210—212° (wasserfrei). — $(C_{17}H_{15}ON_2Cl)_2$.PtCl[illegible] Orangerothe Blättchen. Zersetzt sich zwischen 224—236°. — $C_{17}H_{15}ON_2Cl.AuCl_3$. Gold[illegible] gelbe Nadeln. Schmelzp.: 180—185°.

Chinoliniumbromidacetanilid $C_{17}H_{15}ON_2Br + H_2O = C_9H_7N(Br).CH_2.CO.NH.C_6H$[illegible] $+ H_2O$. *B.* Aus äquivalenten Mengen Chinolin und Bromacetanilid (Hptw. Bd. II, S. [illegible]) (SCH., *Ar.* **241**, 126). — Blättchen (aus Alkohol + Essigäther). Leicht löslich in W[illegible] und verdünntem Alkohol, ziemlich schwer in absolutem Alkohol und Essigäther. Schm[illegible]punkt: 225—227° (wasserfrei).

***Chinolinhydrochinon** $2C_9H_7N + C_6H_6O_2$ (*S. 253*). Prismen (aus Chinolin [illegible] Alkohol). Schmelzp.: 98—99°. Wird von Chloroform und Benzol zerlegt (BAEYER, V[illegible] *B.* **35**, 1208).

Chinolinacetonylchlorid, Acetonylchinoliniumchlorid $C_{12}H_{12}ONCl = C_9H_7N$[illegible] $CH_2.CO.CH_3$. *B.* Gleiche Mengen Chinolin und Monochloraceton werden 48 St[illegible] stehen gelassen (SCHMIDT, GÖSTICH, *Ar.* **236**, 636). — $(C_{12}H_{12}ONCl)_2.PtCl_4$. Schmelz[illegible] — $C_{12}H_{12}ONCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 164—165°.

Chinolinphenacylchlorid $C_{17}H_{14}ONCl + H_2O = C_9H_7N(Cl).CH_2.CO.C_6H_5$[illegible] *B.* Aus Chinolinphenacylbromid (s. u.) und AgCl (SCHEDA, *Ar.* **240**, 692 [illegible] Farblose Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt (wasserfrei): 1[illegible] $C_{17}H_{14}ONCl.AuCl_3$. Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 157[illegible] *Ar.* **240**, 693). — $(C_{17}H_{14}ONCl)_2.PtCl_4$. Sehr wenig löslicher Niederschlag. Schm[illegible] 240° (S. A.).

***Chinolinphenacylbromid** $C_{17}H_{14}ONBr = C_9H_7N(Br).CH_2.CO.C_6H_5$[illegible] Aus äquimolekularen Mengen von Chinolin und Bromacetophenon in [illegible] (LUTHER, *Ar.* **240**, 692). — Farblose Nadeln mit $1H_2O$ (aus verdünntem Alkoho[illegible] lufttrocken bei 117—118°, wasserfrei bei 169°.

Chinolinphenacyloximchlorid $C_{17}H_{15}ON_2Cl = C_9H_7N(Cl).CH_2.C(:[illegible]$ $C_{17}H_{15}ON_2Cl.HCl + 1^1/_2H_2O$. Schwach gelbliche Prismen. Schmelzp.: 1[illegible] löslich in Wasser, weniger leicht in absolutem Alkohol, unlöslich in Ä[illegible] 693). Durch Erhitzen auf 110° bezw. durch Erhitzen der wässerigen Lö[illegible] 100° erfolgt Umwandlung in das salzsaure Salz des Anhydrochinolinphe[illegible] unter HCl-Abspaltung.

Chinolinphenacyloximbromid $C_{17}H_{15}ON_2Br = C_9H_7N(Br).CH_2.C$[illegible] Durch dreitägige Einwirkung der berechneten Mengen Chinolinphen[illegible] $NaHCO_3$ und Hydroxylaminchlorhydrat in verdünnter alkoholischer L[illegible] temperatur, neben rothen knolligen Krystalldrusen (L., *Ar.* **240**, 693). [illegible] Schmelzp.: 207°.

Anhydrochinolinphenacyloxim $C_{17}H_{14}ON_2 = C_9H_7N<$[illegible] CH_2[illegible]

[illegible] Kochen äquivalenter Mengen Chinolinphenacylbromid (s. o.) [illegible] [illegible] Menge Wasser [illegible] [illegible] HBr durch AgCl und Zersetzung [illegible] durch Natronlauge (L., *Ar.* **240**, [illegible]). Das Chlorhydrat [illegible] [illegible]

*2-Brom-8-Nitrochinolin. (*Im Hptw. Bd. IV, S. 265, Z. 26 v. o. als „β-Derivat" aufgeführt. Die Angabe des Hauptwerkes über den Siedepunkt ist zu streichen* (D., POLLITZ, *J. pr.* [2] **64**, 91). Liefert mit siedender Salzsäure 8-Nitro-2-Oxychinolin (S. 187).

*2-Brom-5-Nitrochinolin. (*Im Hptw. Bd. IV, S. 265, Z. 28 v. o. als „γ-Derivat" aufgeführt.*) Liefert mit siedender conc. Salzsäure 5-Nitrocarbostyril (S. 187) (D., *J. pr.* [2] **64**, 91).

d) *3-Brom-5-Nitrochinolin. (*Im Hptw. Bd. IV, S. 265, Z. 28 v. u. irrthümlich als 4-Brom-5-Nitrochinolin aufgeführt*).

S. 265, Z. 28 und Z. 19 v. u. statt: „4-Brom ...." lies: „3-Brom ....".

*Jodmethylat $C_9H_5O_2N_2Br.CH_3J$ (*S. 265, Z. 19 v. u.*). {Beim Versetzen mit .... Ammoniak ..... entsteht} 3-Brom-5-Nitro-2-Oxy-1-Methyl-1,2-Dihydrochinolin (S. 160) (DECKER, *B.* **36**, 1205).

*Alkoholate der Base aus den Halogenmethylaten des 3-Brom-5-Nitrochinolins (*S. 265, Z. 8 v. u. bis S. 266, Z. 4 v. o*). Constitution: $NO_2.C_6H_3<\begin{matrix}CH=CBr\\ N(CH_3).CH.O.R\end{matrix}$ (vgl. D., *B.* **33**, 1717; **36**, 1205).

S. 266, Z. 5 u. 6 v. o. statt: „4-Brom ...." lies: „3-Brom ...."

S. 266, Z. 7 v. o. hinter: „301" schalte ein: „vgl. J. pr. [2] ***53**, 413, Anm. 2".*

S. 266, Z. 22 v. u. statt: „289" lies: „389".

Dijodnitrochinolin $C_9H_4O_2N_2J_2 = NO_2.C_9H_4J_2N$. a) Verbindung vom Schmelzpunkt 203°. *B.* Beim Erwärmen von Trijodchinolin (S. 182) mit rauchender Salpetersäure (EDINGER, SCHUMACHER, *B.* **33**, 2888). — Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 203°. Sublimirbar.

b) Verbindung vom Schmelzp.: 206°. *B.* Beim Erwärmen von Dijod-o-Toluchinolin (S. 203) mit rauchender Salpetersäure (E., SCH., *B.* **33**, 2892). — Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 206°.

Trijodnitrochinolin $C_9H_3O_2N_2J_3 = NO_2.C_9H_3J_3N$. *B.* Neben Dijodnitrochinolin vom Schmelzp.: 203° (s. o.) beim Erhitzen von Trijodchinolin mit Salpetersäure (D: 1,12) im Rohre auf 210° (E., SCH., *B.* **33**, 2889). — Schmelzp.: 270°.

*Oxychinolin $C_9H_7ON = HO.C_9H_6N$ (*S. 267—275*). a) *2-Oxychinolin, Carbostyril $C_6H_4<\begin{matrix}CH:CH\\ N=C.OH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CH:CH\\ NH.CO\end{matrix}$ (*S. 267—269*). {*B.* Beim Erhitzen von Oxydihydrocarbostyril (EINHORN, *B.* **17**, 2012}; D.R.P. 28900; *Frdl.* I, 205). Durch 2-stdg. Kochen von 7,2 g Acetyl-o-Aminobenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 12) mit 50 ccm Alkohol, 500 ccm Wasser und $2^1/_2$ g NaOH. Ausbeute: 80% (CAMPS, *Ar.* **237**, 682). — Absorptionsspectrum: HARTLEY, DOBBIE, *Soc.* **75**, 646. Physiologisches Verhalten: v. FENYVESSY, *H* **30**, 552.

N-Chlorderivat s. 1-Chlorcarbostyril, *Hptw. Bd. IV, S. 275.*

*Methyläther $C_{10}H_9ON = C_6H_4<\begin{matrix}CH:CH\\ N\ \ C.O.CH_3\end{matrix}$ (*S. 268*). Absorptionsspectrum: H., D., *Soc.* **75**, 647.

N-Alkylderivate s. *Hptw. Bd. IV, S. 284—285 u. Spl. Bd. IV, S. 187—188.*

Carbostyrilglykuronsäure $C_{15}H_{17}O_8N$. *V.* Im Kaninchenharn nach Verfütterung von Carbostyril (v. FENYVESSY, *H* **30**, 552) — Mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Linksdrehend. — $K.C_{15}H_{16}O_8N$. Schwefelgelbe Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Linksdrehend.

Morphinäther des 2-Oxychinolins $C_{26}H_{24}O_3N_2 = NC_9H_6.O.C_{17}H_{18}O_2N$. *B.* Wasserfreies Morphin (6—8 g) (Spl. Bd. III, S. 667) wird rasch in fast zum Sieden erhitztes 2-Chlorchinolin (5—10 g) (S. 181) eingetragen; nach dem Erkalten wird in verdünnter Salzsäure gelöst, unverändertes Chlorchinolin ausgeäthert und vorsichtig mit sehr verdünnter Lauge versetzt; es scheidet sich erst Harz, dann die Base ab, die mit Aether extrahirt wird und bei längerem Stehen krystallisirt (COHN, *M.* **19**, 107). — Prismen. Schmelzp.: 109°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, unlöslich in Alkalien. 1 Thl. löst sich bei 15° in 26,1 Thln. absolutem Alkohol. Giebt keine Morphinreactionen. — $(C_{26}H_{24}O_3N_2)PtCl_6H_2$. Blassgelbe, wasserhaltige, undeutliche Krystalle. Schwärzt sich bei 180—190°; das Krystallwasser (4 Mol.?) entweicht bei 120°. — $(C_{26}H_{24}O_3N_2)_2H_2SO_4 + 3H_2O$. Nädelchen. Löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Wasser. Schmelzp.: 257° (unter Zersetzung). Das Wasser entweicht bei 115°. 1 Thl. löst sich in 410,6 Thln. Wasser von 15°. $[\alpha]_D$: — 66,46° (3,08 g Substanz und 0,7 g Salzsäure in 100 ccm). — Chromat $(C_{26}H_{24}O_3N_2)_2H_2Cr_2O_7$. Orangefarbener Niederschlag. —

Tartrat ($C_{18}H_{21}O_4N_2$, $C_4H_6O_6$. Prismen. Schmelzp.: 98° (unter Zersetzung). Sehr [illegible] löslich in Wasser und verdünntem Alkohol. — **Pikrat** ($C_{18}H_{14}O_2N_2$, $C_6H_3O_7N_3$. Kryst[illegible] Schmelzp. 250—252° (unter Zersetzung). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

c) ***4-Oxychinolin, Kynurin** (S. 269—270). *B.* Aus Allocinchonin (Spl. Bd. [illegible] S. 639) durch Oxydation mit CrO_3 neben anderen Producten (SKRAUP, ZWERGER, *M.* [illegible] 45[illegible]). Aus o-F[illegible]aminoacetophenon (Spl. Bd. III, S. 94) beim Kochen mit wäss[illegible] alkoholischer Natronlauge (CAMPS, *B.* 34, 2703; *H.* 33, 402). Durch Erhitzen von 4-O[illegible] chinolincarbonsäure [illegible] auf [illegible] — Schmilzt bei 201° (wasserhaltig bei 60—[illegible] $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung blutroth. Physiologisches Verhalten: v. FENYV[illegible] *H.* 30, 561.

S. 270, Z. 5 v. o. die Formel muss lauten: „$C_9H_5Cl_4NO_2$“.

e) ***6-Oxychinolin** (S. 270—272). [*B.* .... p-Nitrophenol, ... Glycerin .... (SKR[illegible] *M.* 3, 545.; D.R.P. 14976, *Frdl.* I, 173.) [.... Chinolin-6-Sulfonsäure .... Kali (F[illegible] WILLGERODT, *B.* 17, 440;] vgl. Höchster Farbw., D.R.P. 26430; *Frdl.* I, 183). — Li[illegible] mit S_2Cl_2 ein [illegible] (S. 185) (EDINGER, *B.* 30, 2420; *J. pr.* [2] 56, 282). Li[illegible] bei der Sulfurirung ausschliesslich 6-Oxychinolinsulfonsäure(5) (Hptw. Bd. IV, S. [illegible] (CLAUS, KAUFMANN, *J. pr.* [2] 55, 309).

***6-Oxychinolinmethylhydroxyd, 6-Oxy-1-Methylchinoliniumhydrat** C_9H[illegible] $(CH_3)OH$ (S. 270—271). — **6-Oxychinolinmethylrhodanid.** *B.* Aus dem J[illegible] methylat (Hptw. Bd. IV, S. 271, Z. 2—4 v. o.) und Rhodankalium in conc. wässe[illegible] Lösung (E., D.R.P. [illegible]; *Frdl.* IV, 1138). Hellgelber, krystallinischer Niedersch[illegible] Schmelzp.: 120°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in Wasser, besser in Alkohol, l[illegible] in Glycerin.

***Anhydrid des 6-Oxy-1-Methylchinoliniumhydroxyds** (S. 271, Z. 6 v. o.). Constitution: (DECKER, ENGLER, *B.* 36, 1172). — *Darst.* Durch Fällen einer conc. Lösung des 6-Oxychinolinjodmethylats (Hptw. Bd. IV, S. 271, Z. 2—4 v. o.) mit 30%iger Kalilauge (D.). — Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Ist geruchlos und mit Wasserdampf nicht flüchtig. Unlöslich in Benzol. Wird durch kaltes Alkali nicht merklich verändert; beim Kochen mit Alkali findet Zersetzung statt.

[Strukturformel: $CH_3.N$— —O ... O——N.C[illegible]]

***6-Oxychinolinmethyläther, 6-Methoxychinolin** $C_{10}H_9ON = NC_9H_6.O$[illegible] (S. 271). [*Darst.* ... (SKRAUP, *M.* 6, 762;] D.R.P. 28324; *Frdl.* I, 179).

6-Methoxychinolinmethylhydroxyd $CH_3.O.C_9H_6N.CH_3.OH$. *B.* Aus dem Jo[illegible] (s. u.) und Silberoxyd (C., HOWITZ, *J. pr.* [2] 56, 441). — Gelbrothe, unbeständige Kry[illegible] nadeln. Löslich leicht in Wasser, unlöslich in Aether.

Chlorid, Methoxychinolinchlormethylat $C_{10}H_9ON.CH_3Cl + H_2O$. *B.* [illegible] dem Jodid (s. u.) mit Chlorsilber (C., H.). Prismen aus Wasser. Verliert das Wa[illegible] bei 100°. Sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich bei 234°. — ***Jodid** $C_{10}H_9O$[illegible] CH_3J (S. 271, Z. 16 v. u.). *B.* Aus 6-Oxychinolinmethylhydroxyd (Hptw. Bd. IV, S. [illegible] und CH_3J (C., H., *J. pr.* [2] 56, 438). Man erhitzt 6-Oxychinolin mit 1 Mol. KOH [illegible] 2 Mol. CH_3J 2 Stunden auf 100° (C., H.). Aus kalter, wässeriger Lösung goldgelbe Blätt[illegible] oder breite Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser. Aus heisser Lösung goldgelbe, sp[illegible] Nadeln oder Prismen ohne Wasser. — Schmelzp.: 235—240° (unter Zersetzung). Lie[illegible] durch Oxydation mit alkalischer K_3FeCy_6-Lösung glatt das 6-Methoxy-1-Methylchinolo[illegible] (S. 185) (H. DECKER, *B.* 36, 457).

6-Methoxychinolinjodäthylat $C_{12}H_{14}ONJ$ = [illegible]. Gelbe Tafeln mit 1 H_2O. Schmelzp.: 179° (im wasserfreien Zustand) (D., [illegible], *B.* 36, 1173). — Liefert mit alkalischer Ferricyankaliumlösung 6-Methoxy-1-Aethylchinolon(2) (S. 189).

[Strukturformel: $CH_3.O$ ... C_2H_5]

6-Aethoxychinolinmethylhydroxyd $C_{12}H_{15}O_2N = C_2H_5.O.C_9H_6N(CH_3).OH$. — **Chlorid** $C_{11}H_{11}ON.CH_3Cl + H_2O$. Flache Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser (C., H., *J. pr.* [2] 56, 443). — **Jodid** $C_{11}H_{11}ON.CH_3J + H_2O$. Gelbe Nadeln aus Wasser, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren. Zersetzt sich bei 195—197° (C., [illegible] *J. pr.* [2] 56, 442).

6-Aethoxychinolinbromäthylat $C_{11}H_{11}ON.C_2H_5Br + 2H_2O$. Weisse Kry[illegible] [illegible] aus Wasser. Schmilzt bei 100° im Krystallwasser; zersetzt sich bei 2[illegible] [illegible] löslich in Alkohol und Wasser (C., H., *J. pr.* [2] 56, 443).

6-Aethoxychinolinchlorbenzylat $C_{11}H_{11}ON.C_7H_7Cl + 3H_2O$. Nadeln. Sch[illegible] bei 48° im Krystallwasser (C., H., *J. pr.* [2] 56, 444).

g) *8-Oxychinolin (*S. 272—275*). {*B.* Aus 2-Aminophenol .... (SKRAUP, *M.* 3, 536;} D.R.P. 14976; *Frdl.* I, 178). — Liefert mit S_2Cl_2 5,7-Dichlor-8-Oxychinolin (s. u.) (EDINGER, *B.* 30, 2420; *J. pr.* [2] 56, 282). Einwirkung von Jod: CLAUS, D.R.P. 78880; *Frdl.* IV, 1144. Liefert beim Erwärmen mit Phenol und verdünnter Schwefelsäure eine in Wasser leicht lösliche Verbindung $C_{24}H_{22}N_2SO_{12}$, die aus Wasser in Nädelchen oder durchsichtigen, gelben, sechsseitigen Säulen vom Schmelzp.: 78—83° krystallisirt (LEMBACH, SCHLEICHER, D.R.P. 73117; *Frdl.* III, 963). {Giebt mit CO_2 und Natrium keine Oxychinolincarbonsäure, wohl aber beim Kochen mit alkoholischem Kali und CCl_4} oder beim Erhitzen des trockenen Natriumsalzes mit CO_2 unter Druck auf 130—150° (SCHMITT, ENGELMANN, *B.* 20, 1217; vgl. auch D.R.P. 39662; *Frdl.* I, 236). Einwirkung von Chloressigsäure: NAGEL, *M.* 18, 31, 43. Verhalten im Thierkörper: ROST, *C.* 1899 II, 396. Darstellung eines Desinfectionsmittels [Chinosol, Gemenge aus 8-Oxychinolinsulfat (Hptw. Bd. IV, S. 273) und Kaliumsulfat, vgl. BRAHM, *H.* 28, 439] aus 8-Oxychinolin und Kaliumpyrosulfat: FRITZSCHE & Co., D.R.P. 88520; *Frdl.* IV, 1147.

S. 272, Z. 2 v. u. statt: „M. 540" lies: „M. **3**, *540".*

*Methyläther $C_{10}H_9ON = CH_3.O.C_9H_6N$ (*S. 273*). *B.* Durch Entamidiren von 5-Amino-8-Methoxychinolin (Hptw. Bd. IV, S. 912, Z. 7 v. o.) (FREYSS, PAIRA, *C.* 1903 I, 35). — Krystalle. Schmelzp.: 46.5°. Kp_{749}: 282°.

*Aethyläther $C_{11}H_{11}ON = C_2H_5.O.C_9H_6N$ (*S. 273—274*). — $C_{11}H_{11}ON.HBr.Br_2$. Rothes Oel, das zu warzenförmigen Krystallaggregaten erstarrt. Schmelzp.: 75—80° (CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] 56, 392). Löst sich beim Erwärmen fast völlig in Wasser. Aus der Lösung fällt Natriumacetat 5-Brom-8-Oxychinolin-Aethyläther (S. 186). Giebt beim Erhitzen im Rohre auf 200° 8-Oxychinolin und 5,7-Dibrom-8-Oxychinolin (Hptw. Bd. IV, S. 281).

S. 273, Z. 1 v. u. statt: „$C_9H_{11}NO$" lies: „$C_{11}H_{11}NO$".

8-Oxychinolinglykuronsäure $C_{15}H_{15}O_7N = NC_9H_6.O.CH.CH(OH).CH(OH).CH.CH(OH).CO_2H$ (Ring: O zwischen dem ersten und dem letzten CH). *V.* Im Harne nach Verfütterung von 8-Oxychinolinsulfat (Hptw. Bd. IV, S. 273) (BRAHM, *H.* 28, 441). — Wasserhelle Krystalle. 1 Thl. löst sich in 815 Thln. Wasser von 15°. Längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bewirkt Spaltung in 8-Oxychinolin und Glykuronsäure (Spl. Bd. I, S. 427). Leicht löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether und Chloroform. — $K.C_{15}H_{14}O_7N + H_2O$ (vgl. *H.* 30, 559 Anm.). Wasserhelle Pyramiden. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba(C_{15}H_{14}O_7N)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Cd(C_{15}H_{14}O_7N)_2$. Weisse Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Phenacyläther des 8-Oxychinolins $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5.CO.CH_2.O.C_9H_6N$. *B.* Aus ω-Bromacetophenon (Spl. Bd. III, S. 92) und dem Natriumsalz des 8-Oxychinolins in siedender, alkoholischer Lösung (ZIMMER & Co., D.R.P. 92755; *Frdl.* IV, 1337). — Weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton, schwer in Aether, Benzol und Petroleumäther. Basisch.

*Chloroxychinolin $C_9H_6ONCl = HO.C_9H_5ClN$ (*S. 275—276*). e) *5-Chlorcarbostyril $C_6H_3Cl<\begin{matrix}CH:CH\\NH.CO\end{matrix}$ bezw. $C_6H_3Cl<\begin{matrix}CH:CH\\N{=}C.OH\end{matrix}$ (*S. 275*).

Unterchlorigsäureester s. 2,5-Dichlorcarbostyril, *Hptw. Bd IV, S. 276.*

h) *6-Chlorcarbostyril $C_6H_3Cl<\begin{matrix}CH:CH\\NH.CO\end{matrix}$ bezw. $C_6H_3Cl<\begin{matrix}CH:CH\\N{=}C.OH\end{matrix}$ (*S. 276*).

Unterchlorigsäureester s. 2,6-Dichlorcarbostyril, *Hptw. Bd. IV, S. 276.*

l) 2-Chlor-8-Oxychinolin. Methyläther $C_{10}H_8ONCl = CH_3O.C_9H_5NCl$. *B.* Durch 3—4-stdg. Erhitzen von 8-Methoxy-1-Methylchinolon(2) (S. 189) mit PCl_5 und etwas $POCl_3$ auf 160—180° (O. FISCHER, *B.* 35, 3680). — Tafeln aus Aether. Schmelzp.: 82°. Schwache Base. — $C_{10}H_8ONCl.HCl$. Nadeln (aus alkoholischer Salzsäure). — $(C_{10}H_8ONCl.HCl)_2PtCl_4$. Goldgelbe Krystalle (aus verdünnter Salzsäure).

m) 5-Chlor-6-Oxychinolin. *B.* Bei der Einwirkung von S_2Cl_2 auf 6-Oxychinolin (S. 184) (EDINGER, *B.* 30, 2420; *J. pr.* [2] 56, 282). Schmelzp.: 157°.

*Dichloroxychinolin $C_9H_5ONCl_2 = HO.C_9H_4Cl_2N$ (*S. 276—277*).

S. 276, Z. 4 v. u. statt: „20" lies: „40".

i) *5,7-Dichlor-8-Oxychinolin (*S. 277*). *B.* Bei der Einwirkung von S_2Cl_2 auf 8-Oxychinolin (s. o.) (E., *B.* 30, 2420; *J. pr.* [2] 56, 282).

*Bromoxychinolin $C_9H_6ONBr = HO.C_9H_5BrN$ (*S. 279—281*). d) *5-Brom-6-Oxychinolin (*S. 280*). Methyläther $C_{10}H_8ONBr = CH_3O.C_9H_5NBr$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von 5-Brom-6-Oxychinolin mit je 1¼ Mol.-Gew. NaOH und CH_3J in Alkohol unter Quecksilberdruck (HOWITZ, BÄRLOCHER, *B.* 36, 459). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 94—95°.

Tartrat ($C_{20}H_{24}O_4N_2$ … … $= CH_3O.C_9H_5BrN.CH_3J$. *B.* …
löslich in Wasser und … H., B., *B.* **36**, 460). – …
Schmelzp.: 250–252° …

c) *4-Oxychinol… … 280). Heilgelbe Nadeln …
S. 639) durch Oxyd…
459). Aus o-… … $= C_7H_7O.C_9H_5BrN.CH_3J$. …
alkoholischer … H., B., *B.* **36**, 460).
chinolin… … $= C_7H_7O.C_9H_5BrN.C_2H_4Br$. …
$FeCl_3$ färbt … verwittern und im Krystallw…
H. **30**, … löslich in Wasser (H., B.…

… $C_{11}H_{10}ONBr$ = …
M. 3. … (S. 185) in der zehnf…
… 5,7-Dibrom-8-Oxychin…
… – … aus verdunntem Alk…
… Liefert durch Erh…
… $ONBr.HCl)_2PtCl_4$ + …
… – 220° (unter Zersetz…

… *B.* **15**, 2149".
… von nascirendem Jod…
… – Krystallpulver. Sch…
… oder Körner aus W…

… N. *B.* Man beh…
… in wässeriger Lösung…
… chem. Fabrik, D…
… Schmelzp.: …
… Eisessig, allm…
… antisepticum.

… a) *5-Ni…
… Hptw. Bd. IV, S…
… *J. pr.* [2] **55**, …

… *B.* {.... (V1a, …

… $C_{..}H_{.}O_{.}N_2$ = …
… trockener Arsen…
… g Glycerin und …
… Arsensäure und …
… bis zum Verschw…
… Wasser, macht mit N…
… heissem Wasser (F…
… F. P.). Leicht lösl…
… III. 960).
… *B.* {.... (V1a, …

… Nitrocarbostyril …
… *J. pr.* [2] **64**, …
… unterchloriger …
… wird; conc. N…
… D., *J. pr.* [2] **64**…
… Schmelzp.: ca. 340° …
… Thl. – Natri…
… und wird orange. Zie…

… Nitrocarbostyril …
… ein Py-Nitrocarbo…

… Nitrocarbostyril …
… **64**, 89). – *B.* D…
… und Essigsäureanh…
… aus Wasser. Schmelzp.: …

Das Natriumsalz giebt mit CH_3J bei 140° 6-Nitro-1-Methylchinolon(2) (s. u.), mit C_2H_5J die entsprechende Aethylverbindung (S. 188) (D., KASATKIN, *J. pr.* [2] **64**, 89).

g) *Die im Hptw. Bd. IV, S. 283, Z. 13 v. u. sub g) aufgeführte Verbindung war ein Gemenge von 5- und 8-Nitro-2-Oxychinolin* (s. u.), *ist daher zu streichen* (D., *J. pr.* [2] **64**, 94).

h) *Die im Hptw. Bd. IV, S. 283, Z. 12 v. u. sub h) aufgeführte Verbindung ist als 8-Nitro-2-Oxychinolin erkannt* (D., POLLITZ, *J. pr.* [2] **64**, 91). *B.* Aus 2-Brom-8-Nitrochinolin (S. 183) durch siedende Salzsäure (D., P.). — Schmelzp.: 163°. Bildet, als Natriumsalz mit Alkyljodiden behandelt, 8-Nitro-1-Alkylchinolone(2) (S. 187—188). Ist wahrscheinlich nicht ganz frei von Isomeren, der Hauptmenge nach aber identisch mit dem im Hptw. Bd. IV, S. 284, Z. 1 v. o. sub k) aufgeführten Nitrocarbostyril, welches der Synthese nach 8-Nitro-2-Oxychinolin sein muss.

i) *5-Nitro-2-Oxychinolin, 5-Nitrocarbostyril (*S. 283, Z. 10 v. u.*). *B.* Aus 2-Brom-5-Nitrochinolin (S. 183) durch siedende conc. Salzsäure (D., P., *J. pr.* [2] **64**, 91).

k) *8-Nitrocarbostyril, 8-Nitro-2-Oxychinolin (*S. 284*); vgl. oben sub h.

S. 284, Z. 30 v. o. statt: „$Pb(NO_3)_2$" lies: „$Pb(NO_3)_2$".

***1-Methylchinolon(2)** $C_{10}H_9ON = C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\\ N(CH_3).CO\end{matrix}$ (*S. 284*). Zur Constitution: vgl. DECKER, ENGLER, *B.* **36**, 1170. *B.* {.... (DECKER, ...;} vgl. O. FISCHER, *B.* **31**, 612. — Farblos. Mit Wasserdampf flüchtig. Riecht angenehm aromatisch. Sehr leicht löslich in Benzol. Löst sich in ca. 70 Thln. kaltem Wasser. Reagirt neutral; die Salze reagiren stark sauer (D., E.). Absorptionsspectrum: HARTLEY, DOBBIE, *Soc.* **75**, 646. Liefert bei der Nitrirung mit Salpetersäure (D: 1,4) nur 6-Nitro-1-Methylchinolon(2) (s. u.); mit conc. Säure entstehen Dinitro- und Trinitro-Producte (D., *J. pr.* [2] **64**, 95). Liefert beim Erhitzen mit $POCl_3 + PCl_5$ 2-Chlorchinolin (S. 181).

Chlor-Methylchinolon $C_{10}H_8ONCl = C_6H_3Cl<\begin{matrix}CO\\ N.CH_3\end{matrix}$. a) 4-Chlor-1-Methylchinolon(2) s. **γ-Chlormethylpseudocarbostyril**, *Hptw. Bd. IV, S. 275.*

b) 6-Chlor-1-Methylchinolon(2). Nadelbüschel aus Aether oder Ligroïn. Schmelzpunkt. 150° (O. F., *B.* **35**, 3682).

c) 7-Chlor-1-Methylchinolon(2). Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt. 139—140° (O. F., *B.* **35**, 3683).

***Brommethylchinolon** $C_{10}H_8ONBr = C_6H_3Br<\begin{matrix}CH=CH\\ N(CH_3).CO\end{matrix}$ (*S. 285*). b) *6-Brom-1-Methylchinolon(2) (*S. 285*). Giebt mit PBr_5 bei 160° 2,6-Dibromchinolin (Hptw. Bd. IV, S. 258) (O. F., *B.* **35**, 3682).

***Nitro-1-Methylchinolon(2)** $C_{10}H_8O_3N_2 = NO_2.C_6H_3<\begin{matrix}CH=CH\\ N(CH_3).CO\end{matrix}$ (*S. 285*).

a) 6-Nitroverbindung. *B.* Aus 6-Nitrochinolin-Jodmethylat (Hptw. Bd. IV, S. 263) durch Oxydation in verdünnter, alkalischer Lösung (D., *J. pr.* [2] **64**, 87). Aus 6-Nitro-2-Oxychinolin (S. 186) durch Methylirung (D.). Aus 1-Methylchinolon(2) (s. o.) durch Salpetersäure (D: 1,4) bei 50—60° (D., *J. pr.* [2] **64**, 95). — Hellgelbe Nädelchen aus Alkohol, derbere Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 222°. Sublimirt fast unzersetzt.

c) 7-Nitroverbindung. *B.* Aus 7-Nitrochinolin-Jodmethylat oder -Methylsulfat (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 263) durch Oxydation (D., *J. pr.* [2] **64**, 87). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 198—199°. Leicht löslich in Benzol.

d) 8-Nitroverbindung. *B.* Aus 8-Nitro-2-Oxychinolin (s. o.) durch Natronlauge und CH_3J oder $(CH_3)_2SO_4$ (D., POLLITZ, *J. pr.* [2] **64**, 91). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 124—125°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Schmilzt unter siedendem Wasser.

Trinitro-1-Methylchinolon(2) $C_{10}H_6O_7N_4 = (NO_2)_3C_9H_3ON.CH_3$. a) x,x,5-Trinitroverbindung. *B.* Aus 5-Nitro-1-Methylchinolon(2) (Hptw. Bd. IV, S. 285) durch längeres Kochen mit rauchender Salpetersäure (D., *J. pr.* [2] **65**, 300). — Krystallisirt aus Toluol entweder in toluolhaltigen, hellgelben Spiessen, die zu kreideweissen Pseudokrystallen verwittern, oder in kurzen, hochgelben Prismen. Wird bei 200° dunkel. Schmilzt bei 22[illegible] (unter Zersetzung). Verpufft bisweilen bei höherer Temperatur. 100 Thle. Toluol lösen bei 29° 0,18 Thle. Leicht löslich nur in conc. Säuren.

b) x,x,7-Trinitroverbindung. *B.* Aus 7-Nitro-1-Methylchinolon(2) (s. o.) durch Salpetersäure (D: 1,5) auf dem Wasserbade; Ausbeute: 50 % (D., *J. pr.* [2] **64**, 98). — Orangegelbe Krystalle (aus dem Nitrirgemisch durch 1 Vol. Wasser). Schmelzp.: 249° (von [illegible]° langsame Zersetzung). Sehr wenig löslich in Benzol, roth löslich in Natronlauge.

Jodmethylat des Me [illegible]
[illegible] Erhitzen der Ba[illegible]
Nadeln aus Wasser. Schm[illegible]

Aethyläther $C_{1}H$ [illegible]
Alkohol. Schmelzp. 80 [illegible]

Jodmethylat des A[illegible]
Nadeln aus Wasser. Sch[illegible]

Bromäthylat des A[illegible]
förmige Krystallchen mit [illegible]
bei 80–85, wasserfrei [illegible]
30, 1601

[illegible] Brom-8-Oxy[illegible]
$C_{}H_{}BrN$ [illegible] Durch [illegible]
Menge Flüssigkeit [illegible]
Hptw. Bd. IV, S. 281 [illegible]

[illegible]

[illegible] Durch [illegible] einer heissen Lösung von 6-Methoxychinolinmethyljodid (S. 184) [illegible] Ferricyankaliumlösung (H., B., *B.* **36**, 457). — Nadeln aus Petroleumäther. [illegible] Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in heissem [illegible], schwer in Aether.

[illegible]oxy-1-Methylchinolon(2) $C_{12}H_{13}O_2N = C_2H_5.O.C_9H_5ON.CH_3$. *B.* Durch [illegible] des 6-Aethoxychinolinmethyljodids (S. 184) mit alkalischer Ferricyankalium-[illegible] (D., E., *B.* **36**, 1174). — Farblose, trikline Krystalle. Schmelzp.: 116°. — Chlor-[illegible] Farblose Nadeln. Schmelzp.: 150°.

[illegible]xy-1-Aethylchinolon(2) $C_{11}H_{11}O_2N = HO.C_9H_5ON.C_2H_5$. *B.* Aus dem 6-Aethoxy-[illegible]chinolon(2) (s. u.) und conc. Salzsäure bei 180—200° (H., B., *B.* **36**, 459) oder [illegible]chen mit Jodwasserstoffsäure (D., E., *B.* **36**, 1176). — Gelbliche Nadeln oder [illegible] Schmelzp.: 208—210° (H., B.); 207—208° (D., E.). Ziemlich löslich in heissem [illegible] — $C_{11}H_{11}O_2N.HCl$. Nadeln (aus verdünnter Salzsäure). Schmelzp.: 215—216°.

[illegible]ethoxy-1-Aethylchinolon(2) $C_{12}H_{13}O_2N = CH_3.O.C_6H_3<\begin{smallmatrix}CH\text{---}CH\\ N(C_2H_5).CO\end{smallmatrix}$. *B.* [illegible] Behandlung von 6-Methoxychinolinjodäthylat (S. 184) mit alkalischer Ferricyan-[illegible]lösung (D., E., *B.* **36**, 1175). — Hellgelbes Oel. Nadeln. Schmelzp.: 165° (unter [illegible]wickelung).

[illegible]ethoxy-1-Aethylchinolon(2) $C_{13}H_{15}O_2N = C_2H_5.O.C_9H_5ON.C_2H_5$. *B.* Durch [illegible] von 6-Aethoxychinolinbromäthylat (S. 184) mit K-Ferricyanid (H., B., *B.* **36**, [illegible]). Nädelchen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 84°.

[illegible],8-Dioxychinolin $HO.C_6H_3<\begin{smallmatrix}CH:CH\\ N\quad C.OH\end{smallmatrix}$ (*S. 287*). **8-Oxy-1-Methylchinolon(2)** [illegible] $= HO.C_6H_3<\begin{smallmatrix}CH\quad CH\\ N(CH_3).CO\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Behandeln seines O-Methyläthers (s. u.) [illegible]wasserstoffsäure (D., E., *B.* **36**, 1176). — Weisse Blättchen (durch Sublimation). [illegible] 286°. Krystallisirt am besten aus Alkohol. — Das entsprechende N-Aethyl-[illegible] schmilzt bei 202—203°.

[illegible]ethoxy-1-Methylchinolon(2) $C_{11}H_{11}O_2N = CH_3.O.C_9H_5ON.CH_3$. *B.* Durch Be-[illegible] des Natriumsalzes des 8-Oxychinolins mit Dimethylsulfat in Xylol und Oxydation [illegible] Wasser ausgeschüttelten Reactionsproducts mit alkalischer Ferricyankaliumlösung [illegible] *B.* **36**, 1176). — Irisirende Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 70° [illegible], *B.* **35**, 3680).

S. 287, Z. 18 v. o. statt: **„Acetylderivat"** *lies:* **„8-Acetylderivat"**.

[illegible]-Dioxychinolin (*S. 288*). } *B.* .... (LA COSTE, VALEUR, ...;) D.R.P. 29920; [illegible]85).

[illegible]lor-6-Oxy-1-Methylchinolon(2) $C_{10}H_8O_2NCl = HO.C_9H_4ClON.CH_3$. *B.* Durch [illegible] Erhitzen von 5-Brom-6-Methoxy- oder 6-Aethoxy-1-Methylchinolon(2) (s. u.) [illegible] Salzsäure auf 160—170° (HOWITZ, BÄRLOCHER, *B.* **36**, 462). — Nadeln (aus wenig Eisessig + Wasser). Schmilzt gegen 290° unter Zersetzung.

[illegible]chlordioxychinolin $C_9H_3O_2NCl_4$ *s.* **Tetrachloroxykynurin**, *Hptw. Bd. IV*,

S. 289, Z. 5 v. u. hinter: „Wasser)" schalte ein: „Schmilzt bei 310° (unter Zersetzung)".

S. 290, Z. 1 v. o. statt: „c) Chinolinsäure" *lies:* „Chinolinsäure $C_9H_5O_3N$".

Oxime der Chinolinchinone *s. Hptw. Bd. IV, S. 282, Z. 15 v. o. bis Z. 22 v. u.*

Chloroxychinolinchinon u. Derivate *s. Hptw. Bd. IV, S. 279, Z. 7 v. o. bis Z. 12 v. u.*

***„2-Thiochinolin", α-Chinolylmercaptan, α-Thiochinolon** C_9H_7NS = $C_6H_4<\begin{matrix}CH:CH\\ N\;\;\;\;C.SH\end{matrix}$ (*S. 291*). *B.* Aus 2-Chlorchinolin (S. 181) und KSH in alkoholischer Lösung bei 150° (O. Fischer, *B.* **32**, 1305 Anm.).

S. 291, Z. 12 v. u. statt: „$C_{11}H_{11}NS_2$" lies: „$C_{11}H_{11}NS$".

N-Methyl-α-Thiochinolon $C_{10}H_9NS$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CH\text{——}CH\\ N(CH_3).C:S\end{matrix}$ oder $C_6H_4<\begin{matrix}CH\;\;\;\;CH\\ N(CH_3):C.S\end{matrix}$. *B.* Durch 4—5-stdg. Erhitzen gleicher Theile 1-Methylchinolon(2) (S. 187) und Phosphorpentasulfid auf 130° (Gutbier, *B.* **33**, 3359). — Grünlichgelbe Nadeln oder Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 118°. Sublimirt oberhalb 370°. Schwer löslich in heissem Wasser, löslich in Aether, Alkoholen und Benzol mit gelber bis braungelber Farbe. Reagirt nicht mit Hydroxylamin.

N-Methyl-α-Thiochinolon-S-Jodmethylat $C_{11}H_{12}NJS$ = [Strukturformel: Chinolinring mit N.CH₃ und :S<CH₃/J]. *B.* Durch gelindes Erwärmen von N-Methyl-α-Thiochinolon (s. o.) mit CH_3J (O. F., *B.* **35**, 3677). — Goldgelbe Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 189°. Liefert mit KOH oder HgO N-Methyl-α-Thiochinolon zurück.

S-Jodallylat $C_{13}H_{14}NJS$ = $C_9H_6N(CH_3):S(C_3H_5)J$. Orangegelbe Prismen. Schmelzp.: ca. 180° (unter Zersetzung) (O. F., *B.* **35**, 3677).

6-Chlor-N-Methyl-α-Thiochinolon $C_{10}H_8NClS$ = $C_9H_5ClN(CH_3):S$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 6-Chlor-1-Methylchinolon(2) (S. 187) mit P_2S_5 auf 150° (O. F., *B.* **35**, 3682). — Grünlichgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 184°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, sehr wenig in Wasser. Die Lösungen sind gelb.

S-Jodmethylat $C_{11}H_{11}NClJS$ = $C_9H_5ClN(CH_3):S(CH_3)J$. Goldgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 190°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether (O. F., *B.* **35**, 3683).

6-Brom-α-Thiochinolon C_9H_6NBrS. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 2-Chlor-6-Bromchinolin (S. 182) mit alkoholischer KSH-Lösung auf 150° (O. F., *B.* **35**, 3682). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 252°. Kaum löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Benzol und Aether.

8-Methoxy-α-Thiochinolon $C_{10}H_9ONS$ = $CH_3.O.C_9H_6NS$. *B.* Aus 2-Chlor-8-Oxychinolin-Methyläther (S. 185) durch alkoholische KSH-Lösung bei 150—160° (O. F., *B.* **35**, 3681). — Gelbe Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 211°. Leicht löslich in Aether, Benzol, Alkohol und Chloroform.

***Thiochinanthren** (*S. 291—292*). Zusammensetzung: $C_{18}H_{12}N_2S_2$ = [Strukturformel: zwei Chinolinreste, verbunden über zwei SH-Gruppen] (vgl. Edinger, Ekeley, *B.* **35**, 96). (Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Naphtalinlösung bestimmt.) *B.* Durch Erhitzen von Chinolin mit Schwefel im offenen Gefäss auf 180° (Ed., *B.* **33**, 3769). — Schmelzp.: 305°. Lässt sich im Vacuum unzersetzt sublimiren. Wird beim Erhitzen mit Kupferpulver nicht entschwefelt. Sehr beständig gegen Oxydations- und Reductions-Mittel (Ed., *B.* **30**, 2418; *J. pr.* [2] **56**, 273). Ist ungiftig (Treupel). Addirt Brom zu einer sehr unbeständigen krystallinischen Verbindung, die mehr als fünf Bromatome enthält und beim Erhitzen auf 115° glatt das Dibromhydrat (s. u.) liefert (Ed., Ek., *J. pr.* [2] **66**, 224). — Salze (Ed., Ek., *J. pr.* [2] **66**, 220) $C_{18}H_{12}N_2S_2.2HCl$. Gelbe Nadeln (aus Xylol durch HCl). — $C_{18}H_{12}N_2S_2.2HBr$. Gelbe Nadeln. — $C_{18}H_{12}N_2S_2.4HNO_3 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus warmer conc. Salpetersäure). — $C_{18}H_{12}N_2S_2.2H_2SO_4$. Rothbraune Nadeln aus Schwefelsäure (1:2). — Chlorhydrat der Diacetylverbindung $(CH_3.CO)_2C_{18}H_{10}N_2S_2.2HCl$ (Ed., Ek.).

***Chinolinsulfonsäuren** $C_9H_7O_3NS$ (*S. 292—294*).

S. 292, Z. 16 v. o. statt: „8- und 7-Chinolincarbonsäure" lies: „8- und 5-Chinolincarbonsäure".

a) ***5-Säure** (*S. 292*). Einwirkung von Brom: Claus, *J. pr.* [2] **55**, 227.

b) *6-Säure (*S. 292—293*). {*B.* .... p-Anilinsulfonsäure .... (Happ, *B.* **17**, 192;| vgl. Höchster Farbw., D.R.P. 26430; *Frdl.* I, 183). .... {Bei .... oberhalb 240° .... 1 Thl. Chinolin mit 7 Thln. englischer Schwefelsäure .... (Georgievics, *M.* **8**, 577, 639;| vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 40901; *Frdl.* I, 181).

d) *8-Säure (*S. 293—294*). Einwirkung von Brom: C., *J. pr.* [2] **55**, 225. — $NH_4.C_9H_6O_3NS + H_2O$. Tafeln. Verwittert an der Luft (C., Günther, *J. pr.* [2] **55**, 97 Anm.).

S. 293, Z. 27 v. u. statt: „27“ lies: „37“.

*Chinolindisulfonsäuren $C_9H_7O_6NS_2 = NC_9H_5(SO_3H)_2$ (*S. 294*). {*B.* .... (la Coste, Valeur, ...;| D.R.P. 29920; *Frdl.* I, 185).

***Bromchinolinsulfonsäure** $C_9H_6O_3NBrS = NC_9H_5Br.SO_3H$ (*S. 295—296*). b) *3-Bromchinolinsulfonsäure(8) (*S. 295*). Giebt bei der Reduction Tetrahydrochinolinsulfonsäure(8) (Claus, Günther, *J. pr.* [2] **55**, 96).

S. 296, Z. 9 v. o. statt: „46“ lies: „49“.
*S. 296, Z. 21 v. o. hinter: „139°“ füge hinzu: „Claus, Zuschlag, J. pr. [2] **40**, 462“.*

***Oxychinolinsulfonsäure** $C_9H_7O_4NS = NC_9H_5(OH)SO_3H$ (*S. 296—299*). a) *5-Oxychinolinsulfonsäure(8) (*S. 296*). Liefert beim Jodiren glatt 6-Jod-5-Oxychinolinsulfonsäure(8) (vgl. unten) (Claus, Kaufmann, *J. pr.* [2] **55**, 533).

e) *α-Oxychinolinsulfonsäure (*S. 297*). {*B.* .... (la Coste, Valeur, ...;| D.R.P. 29920; *Frdl.* I, 185).

f) *β-Oxychinolinsulfonsäure (*S. 297—298*). {*B.* .... (la Coste, Valeur, ...;| D.R.P. 29920; *Frdl.* I, 185).

***7-Chlor-8-Oxychinolinsulfonsäure(5)** $C_9H_6O_4NClS + H_2O$ (*S. 298*). *B.* {.... (Claus, Giwartowsky, ...;| D.R.P. 73145; *Frdl.* III, 966).

***7-Brom-8-Oxychinolinsulfonsäure(5)** $C_9H_6O_4NBrS + \frac{1}{2}H_2O$ (*S. 298*). *B.* {.... (Claus, Giwartowsky, ...;| D.R.P. 73145; *Frdl.* III, 966).

***7-Jod-8-Oxychinolinsulfonsäure(5), Loretin** $C_9H_6O_4NJS = NC_9H_4J(OH).SO_3H$ (*S. 298*). *B.* {.... (Claus, Baumann, ...;| vgl. D.R.P. 72942; *Frdl.* III, 964).

***6-Jod-5-Oxychinolinsulfonsäure(8), Lorenit** $C_9H_6O_4NJS = NC_9H_4J(OH).SO_3H$ (*S. 298—299*). *B.* {.... (Claus, Kaufmann, ...;| D.R.P. 89600; *Frdl.* IV, 1146).

2) ****Isochinolin*** $C_6H_4<\begin{matrix}CH:CH \\ CH:N\end{matrix}$ (*S. 299—305*). {*B.* Bei der Destillation .... Isocarbostyrilcarbonsäure (Zincke, ...;| vgl. D.R.P. 65947; *Frdl.* III, 966) {über Zinkstaub|. {.... (Pomeranz, *M.* .... **15**, 301;| D.R.P. 80044; *Frdl.* IV, 1148). Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Tetrahydroisochinolin (S. 144) mit Jod in alkoholischer Lösung (E. Schmidt, *Ar.* **237**, 564). Durch 3-stdg. Erhitzen von 1-Chlorisochinolin (S. 193) mit Jodwasserstoffsäure + rothem Phosphor auf 170—180° (Gabriel, Colman, *B.* **33**, 986). — Ist hygroskopisch. Molekulare Verbrennungswärme: 1123,7 Cal. bei const. Druck. Schmelzwärme: 1,34 Cal. Hydrationswärme: 0,94 Cal. (Delépine, *C. r.* **126**, 1084). Wird von S_2Cl_2 in ein Trichlorproduct (S. 193) verwandelt (Edinger, *B.* **30**, 2420; *J. pr.* [2] **56**, 282). Ueberführung in Isochinolinroth: s. Hptw. Bd. IV, S. 1093. — $C_9H_7N.H_3PO_4$. Nadeln (Raikow, Schtarbanow, *Ch. Z.* **25**, 280).

Verbindung mit Kupferrhodanid $Cu(C_9H_7N.CNS)_2$. Heller grün gefärbt als das Chinolinsalz (S. 177) (Litterscheid, *Ar.* **240**, 387). — Verbindung mit Kupferrhodanür $CNS.C_9H_7N.Cu.Cu.C_9H_7N.CNS + 2C_9H_7N$. Goldgelbes Pulver; verändert sich kaum an der Luft; verliert bei 100° oder beim Kochen mit absolutem Alkohol 2 Mol. Isochinolin und geht dabei in die Verbindung $CNS.C_9H_7N.Cu.Cu.C_9H_7N.CNS$ (citronengelbes Pulver) über.

Tetrajodid $C_9H_7N.J_4$. *B.* Bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von (etwas mehr als 4 At.-Gew.) Jod, gelöst in CS_2, zur Lösung von (1 Mol.) Isochinolin in CS_2 (E., *J. pr.* [2] **51**, 205). — Dunkelblaue Krystalle (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 130° Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Aether, $CHCl_3$ und CS_2.

***Isochinolinjodmethylat** $C_{10}H_{10}NJ = C_9H_7N.CH_3J$ (*S. 300*). Geht durch Behandeln mit Zinn in rauchender Salzsäure in N-Methyltetrahydroisochinolin (S. 144) über (Wedekind, Oechsler, *B.* **34**, 3987).

Jodbenzylat $C_{16}H_{14}NJ = C_9H_7N(CH_2.C_6H_5).J$. *B.* Durch 4-tägige Einwirkung von Benzyljodid (Spl. Bd. II, S. 87) auf eine ätherische Isochinolinlösung (W., O., *B.* **34**, 3989). — Monokline (Fock) Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 175—176°.

S. 300, Z. 23 v. o. statt: „40“ lies: „49“.

S. 289, Z. 5 v. u. hinter: „*Wasser)*" *schalte* … *setzung)*".
S. 290, Z. 1 v. o. statt: „c) Chinolinsäure

Oxime der Chinolinchinone *s. Hptw.*

Chloroxychinolinchinon u. Derivate .

*„**2-Thiochinolin**", α-**Chinolylmer**

$C_6H_4<^{CH:CH}_{N—C.SH}$ (*S. 291*). *B.* Aus

Lösung bei 150° (O. FISCHER, *B.* 32,

S. 291, Z. 12 v. u.

N-Methyl-α-Thiochinolo

B. Durch 4—5-stdg. Erh
pentasulfid auf 130° (G
Alkohol. Schmelzp.: 11
löslich in Aether, Alkohol
Farbe. Reagirt nicht

N-Methyl-α-Th

B. Durch geh
mit CH_3J (O. F.,
Schmelzp.: 189
chinolon zurück

S-Jodally

Prismen.

6-Chl

mehrstün
(O. F.,
lich lö
sind

Inhaltsverzeichniss der neunundvierzigsten Lieferung,

entsprechend Bd. IV, S. 174—300 des Hauptwerkes.

Berücksichtigung der Litteratur für den IV. Ergänzungsband.
[illegible] für die vollständige Berücksichtigung der Litteratur: 1. Juli 1905.
[illegible] Berücksichtigung der Litteratur während des Druckes findet nicht

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

ERGÄNZUNGSBÄNDE

ZUR DRITTEN AUFLAGE DES

HANDBUCHS

DER

RGANISCHEN CHEMIE

VON

F. BEILSTEIN.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT,

REDIGIRT VON

PAUL JACOBSON.

FÜNFZIGSTE LIEFERUNG

(ERGÄNZUNGSBAND IV, LIEFERUNG 4).

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

COMMISSIONSVERLAG VON LEOPOLD VOSS IN HAMBURG.

1905.

Abkürzungen.

... Quellen.

... chimica italiana.

... Zeitschrift ...

... Chemie.

... der Chemie.

... praktische Chemie.

... Tierchemie

... schaftliche Versuchs-

... Centralblatt für Chemie

... Pharmaceutische Centralhalle

... = Proceedings of the chemical Society

... = Zeitschrift für physikalische Chemie

... = Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.

... = Atti della reale Accademia dei Lincei (Rendiconti).

... Soc. = Journal of the chemical society of London

... W. = WIEDEMANN's Annalen der Physik

... = Zeitschrift für Chemie.

... Ch. = Zeitschrift für anorganische Chemie

... = Zeitschrift für angewandte Chemie

... = Zeitschrift für Biologie.

... = Zeitschrift für Elektrochemie.

... = Zeitschrift für Krystallographie.

... = Journal der russischen chemischen Gesellschaft.

2. ... Abkürzungen

... Dis-...

... unter ... Drucke von ...

... Na-...

... Zah-... = Brechungs-...

rac. = racemisch.

s = symmetrisch.

s. o. = siehe oben.

s. u. = siehe unten.

Schmelzp. = Schmelzpunkt.

Spl. = Supplement (Ergänzungsband).

V. = Vorkommen.

v. = benachbart.

verd. = verdünnt.

m = meta

o = ortho.

p = para.

... der Hinweise auf das Hauptwerk

(... Handbuch der organischen Chemie. III. Auflage.)

... dem Namen der Verbindung (im Ergänzungsband) bedeutet, dass ... Hauptwerk an der entsprechenden Stelle beschrieben ist.

... *Zahlen* hinter den mit * bezeichneten ... Seite an, auf welcher die gleiche Verbindung im ...

... *Klammer* ..., so bedeutet dies, dass die an ... Angaben nur Ergänzungen zu denjenigen Sätzen ... der Klammer aufgeführten Stichworte be-...

... Cursivschrift innerhalb geschweifter ... zu welchen die auf der betreffenden ... Cursiv-Schrift gesetzt.

[illegible] H_2O. Gelbliche Prismen. Schmelzp.: 147°. Verliert das Krystall-[illegible] 240, 704). Lagert sich beim Erhitzen auf 100° oder [illegible] Lösung unter HCl-Abspaltung in das salzsaure Salz [illegible]) um. Liefert bei der Einwirkung von PCl_5 [illegible]chlorid (S. 192).

[illegible]oximbromid $C_{17}H_{15}ON_2Br = C_9H_7N(Br).CH_2.C(C_6H_5):N.OH$. [illegible] Einwirkung äquivalenter Mengen von Isochinolinphenacylbromid [illegible]chlorhydrat und $NaHCO_3$ in wässeriger Lösung bei Zimmer-[illegible] Ar. 240, 701). — Grünliche Krystalldrusen. Schmelzp.: 195—205°.

[illegible]ydro-Isochinolinphenacyloxim $C_{17}H_{14}ON_2 = C_9H_7N<\begin{matrix}O - N \\ CH_2.C(C_6H_5)\end{matrix}$. *B.* Durch [illegible] äquivalenter Mengen von Isochinolinphenacylbromid (s. o.) und Hydroxyl-[illegible]hydrat, gelöst in der vierfachen Menge Wasser, Entfernen des HBr durch [illegible] Zersetzen des auskrystallisirten Chlorhydrats durch Natronlauge (I., *Ar.* **240**, [illegible]s Chlorhydrat entsteht durch Erhitzen des Isochinolinphenacyloximchlorids (s. o.) [illegible], bezw. durch längeres Kochen der wässerigen Lösung dieser Verbindung (I.). [illegible]ose Krystalle. Schmelzp.: 121°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, [illegible]cht in Aether. Beständig gegen oximumlagernde Agentien. — $C_{17}H_{14}ON_2.HCl$ [illegible] Farblose Nadeln. Schmelzp.: oberhalb 250°. Sehr wenig löslich in kaltem [illegible] leicht in heissem Wasser und Alkohol. — $(C_{17}H_{15}ON_2Cl)_2.PtCl_4$. Orangegelber [illegible]chlag. Schmelzp.: oberhalb 250°. — $C_{17}H_{15}ON_2Cl.AuCl_3$. Niederschlag. Schmelz-[illegible]167—169°. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren.

[illegible]hydroverbindungen hydroxylirter Isochinolin-Phenacyl-Derivate *s.* Pyro-[illegible]nglykoisochinolin *und* Pyrogalloiglykoisochinolin, *Hptw. Bd. IV, S. 375.*

[illegible]hlorisochinolin C_9H_6NCl (*S. 300*). c) 1-Chlorisochinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH \\ CCl:N\end{matrix}$. [illegible]ch ½-stdg. Kochen von Isocarbostyril (S. 194) mit $POCl_3$ (Gabriel, Colman, *B.* **33**, [illegible]) — Blättrige Krystallmasse. Schmelzp.: 37—38°. Kp_{768}: 274—275°.

[illegible]ichlorisochinolin $C_9H_5NCl_2$ (*S. 300*). b) 1,4-Dichlorisochinolin [illegible]$<\begin{matrix}CCl:CH \\ CCl:N\end{matrix}$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von 3 g 4-Oxyisocarbostyril (S. 194) mit 15 ccm [illegible] auf 160—170°, neben viel 1-Chlor-4-Oxyisochinolin (S. 194) (G., C., *B.* **33**, 986). [illegible]stalle aus Aether. Schmelzp.: 88—89°.

[illegible]richlorisochinolin $C_9H_4NCl_3$. *B.* Bei der Einwirkung von S_2Cl_2 auf Isochinolin [illegible] *B.* **30**, 2420; *J. pr.* [2] **56**, 282). — Schmelzp.: 124°.

[illegible]Jodisochinolin C_9H_6NJ (*S. 301*).

[illegible]*301, Z. 23—24 v. u. sind hier zu streichen.* *Vgl.* Tetrajodid des Isochinolins,

[illegible]5- oder 8-Jodisochinolin (*S. 301, Z. 21 v. u.*). Ist gegen conc. Schwefelsäure [illegible]petersäure beständig. Mit rauchender, rother Salpetersäure tritt Zersetzung ein.

Verzeichniss der vorkommen[illegible]

1. Abkürzungen der L[illegible]

A. = LIEBIG's Annalen der Chemie.
A. ch. = Annales de chimie et de physique.
Am. = American chemical Journal.
Am. Soc. = Journal of the american chem. S[illegible]
A. Pth. = Archiv für experimentelle Pa[illegible] und Pharmakologie.
Ar. = Archiv der Pharmacie.
B. = Berichte der Deutschen [illegible] Gesellschaft.
B. Ph. P. = Beiträge zur chemis[illegible] und Pathologie.
Bl. = Bulletin de la [illegible] Paris.
C. = Chemisches [illegible]
C. r. = Comptes [illegible] science[illegible]
Ch. I. = [illegible]
Ch. Z. = [illegible]
Chem. N. = [illegible]
D. = [illegible]
D.R.P. = [illegible]
El. Ch. [illegible]

[illegible] Zersetzt sich bei [illegible]

[illegible] Beim Erhitzen von Tri[illegible] [illegible], *B.* **33**, 2890. [illegible]

[illegible]inolin, Isocarb[illegible]

[illegible] von 2,5 g 4-Oxy[illegible]

[illegible] Phosphor und 16 [illegible] 33, 2631). Durch 3-std[illegible] [illegible] Jodwasserstoffsäure [illegible] [illegible] 207—208°.

[illegible]; D.R.P. 86561; *Frdl.* IV[illegible]

[illegible] *B.* [...] (FRITSCH, [...]); D.R.P[illegible]

[illegible] *B.* [...] (FRITSCH); vgl. D.R.P[illegible]

[illegible] 1-Chlor-4-Oxyisochinolin[illegible]

[illegible] (S. 193), bei 5-stdg. Erhitze[illegible] [illegible] (G., C., *B.* **33**, 986). — Nadel[illegible] [illegible] aus der [illegible] Lösung durch Wass[illegible] [illegible] Base schmilzt bei 195—196°.

[illegible] *B.* Durch 2-stdg. Kochen [illegible] [illegible] normalem methylalkoholischem [illegible] Durch Kochen von 4-Methoxy[illegible] [illegible] 33, [illegible]. — Radialfaserige Mass[illegible] [illegible] Erhitzen mit Jodwasser[illegible] [illegible] (S. 144).

[illegible] a) *6,7-Dioxyiso[illegible] [illegible] = $CH_2 \cdot O_2 : C_9H_5N$ (*S. 304*). R[illegible]

[illegible] „6,7-Dimethoxyiso[illegible]

[illegible] „[illegible]säure".

[illegible] $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH):CH}{CO\text{---}NH}$. *B.* Durch [illegible] mit Bromwasserstoff- oder Jodwasserstoff[illegible] [illegible] 1-stdg. Kochen von 50 g de[illegible] [illegible] Schwefelsäure und Wasser (G., C[illegible] [illegible] Färbt sich gegen 200° [illegible] in alkalischer Lösung von Luft- [illegible] Wasserstoffsuperoxyd zu Carb- [illegible] 33, [illegible]. Wird von rauchender Sal[illegible] [illegible] Condensirt sich mit Phtalsäure [illegible] säure (Spl. zu Bd. IV, S. 400) [illegible] zu Bd. IV, S. 1063) und mit Phtalon- [illegible] mit Wasser.

[illegible] $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OCH_3):CH}{CO\text{---}NH}$. *B.* Durch 1-stdg. [illegible] Natriummethylatlösung in einer [illegible] Nadeln (aus Aceton + Petrol[illegible] [illegible] mit $POCl_3$ 1-Chlor-4-Oxyisochinolin-

[illegible]carbostyrils $C_{11}H_9O_3N$ =

[illegible] *B.* Durch Kochen von 4-Oxy[illegible]

(G., C., B. 33, 2682). — Nadeln.

.C(OH):CH ... N.OH. B. Durch Reduction
Cl (G., B. 36, 578). — Hellrosa
zinnoberroth, ohne bei 250° ge-
...rbe. Die alkoholische Lösung
... bei 170° zu Isocarbostyril
...isung entsteht Carbindigo

...xazolon(5) $C_9H_7O_2N$

...phenylisoxazolon

...lon durch Ein-

B. 30, 1615).
...wer löslich
...ydrazin und

...lon und Benzoyl-

...erbindung (s. o.) (R.,
...: 115°. Unlöslich in
...-Verbindung.

N—O—CO
... = C_6H_5.C——C:N.OH

...50° (Guinchard, B. 32, 1737).
Fällung (Whiteley, Soc. 83, 26).

...lättchen. Schmelzp.: 187—188°. —

... B. Aus Isonitroso-Phenylisoxazolon
...her Lösung. Violett. — $NH_4.C_9H_5O_3N_2$.

...—CO
C:N.O.CH_3. B. Aus dem Silbersalz des
...CH_3J (G., B. 32, 1738). — Gelbe Krystalle aus
Leicht löslich in Alkohol und Aether.

O.NH.CO
C_6H_5.C——CH (vgl.: Ruhemann, Stapleton, Soc. 77,
...echneten Mengen Hydroxylaminchlorhydrat und Natrium-
...ung zusammen und setzt Phenylpropiolsäureester zu (R.,
— Farblose Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 168°
in Wasser. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid
...ol mit tiefrother Farbe löslichen Niederschlag. Sehr beständig
...alien. — $Ba(C_9H_6O_2N)_2 + 2H_2O$. Farblose Platten. — $Ag.C_9H_6O_2N$.
...hlag.
$C_{10}H_9O_2N$. B. Aus dem Silbersalz des Phenylisoxazolons (s. o.) und
... 75, 958). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 72°.

...dungen C_9H_7NS (S 306—307). c) 5-Phenylthiazol = S.CH / C_6H_5.C:CH >N.

...derivat, 2,4-Diketo-5-Phenyltetrahydrothiazol $C_9H_7O_2NS$ =
...(OH) >N bezw. S—CO / C_6H_5.CH.CO >NH. B. Aus Phenyl-Thiocyanessigsäureäthylester
...(OH)
...ndampfen mit conc. Salzsäure (Wheeler, Am. 26, 352). — Prismen aus Alkohol.

Jodmethylat $C_9H_4NJ_3.CH_3J$. Hellgelbe Nad… bis 285° (E., Sch.).

Dijodnitroisochinolin $C_9H_4O_2N_2J_2 = NC_9H$… isochinolin (S. 198) mit rauchender Salpetersäure … Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 208°.

***Oxyisochinolin** C_9H_7ON (*S. 302—304*).

…styril $C_6H_4<{CO.NH \atop CH:CH}$ (*S. 302—303*). *B.* Durch … 3-Aceto- oder Benzoyl-Isocarbostyril (S. 222, 223) … Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) auf 170° (GABRIEL… Erhitzen von 4-Oxyisocarbostyril (s. u.) mit rothem … 190° (G., C., *B.* 33, 985). — Nädelchen aus W…

b) *7-Oxyisochinolin (*S. 303*). *B.* {…. … 1151).

***Methyläther** $C_{10}H_9ON = CH_3.O.C_9H_6N$ (*S.* … 85566; *Frdl.* IV, 1149). — Kp_{34}: 182—186°.

***Aethyläther** $C_{11}H_{11}ON = C_2H_5.O.C_9H_6N$ (*S.* … 85566; *Frdl.* IV, 1149). — Kp_{27}: 182—183°.

***Chloroxyisochinolin** C_9H_6ONCl (*S. 304.*) …

$C_6H_4<{C(OH):CH \atop CCl=\!=N}$. *B.* Neben etwas 1,4-Dichlo… von 4-Oxyisocarbostyril (s. u.) mit $POCl_3$ auf 1… aus Eisessig, die sich bei 100° trüben. Die … oder aus der alkalischen Lösung durch Salmiak…

Methyläther $C_{10}H_8ONCl = C_6H_4<{C(OCH_3) \atop CCl=}$…

Lösung von 1-Chlor-4-Oxyisochinolin (s. o.) u… Kali und CH_3J (G., C., *B.* 33, 987; vgl. *B.* … isocarbostyril (s. u.) mit 8 Thln. $POCl_3$ (G., … Schmelzp.: 77°. Schwer flüchtig mit Dampf… stoffsäure + rothem Phosphor auf 200° entst…

***Dioxyisochinolin** $C_9H_7O_2N = (HO)_2C_9H$… chinolin (*S. 304—305*). ***Methylenäthe**… {…. (FRITSCH, ….}; D.R.P. 86561; *Frdl.* I…

S. 304, Z. 2 v. u. statt: „Dimetho… chinolin".

S. 305, Z. 4 v. o. statt: „*Hemipinsäure*…

b) **1,4-Dioxyisochinolin, 4-Oxyis**…

Erhitzen der Ester seiner 3-Carbonsäure (S… Säure (GABRIEL, COLMAN, *B.* 33, 985) … 3-Carbonsäuremethylesters (S. 218) … *B.* 35, 2421). — Nadeln (aus ca… roth, ist aber bei 250° noch nicht … sauerstoff, glatter in saurer Lösung … indigo (Spl. zu Bd. IV, S. 1064) oxyd… petersäure zu Phtalonimid (Spl. Bd. … anhydrid zum Lacton der 4-Oxy… mit Isatin (Spl. Bd. II, S. 942) zu Ca… imid zu Carbindigo. — Jodhydrat…

4-Methoxyisocarbostyril C_{10}…

Erhitzen von 4-Oxyisocarbostyril … Wasserstoffatmosphäre auf 100° (G., C. … leumäther). Schmelzp.: 171°. L… Methyläther (s. o.).

N- oder O-Acetylderivat de…

$C_6H_4<{C(O.CO.CH_3):CH \atop CO \quad\quad NH}$ oder C_6H…

a) *8-Chlorchinaldin
Chlor-2-Dioxyisopropylchinolin

, B. 20".

310). a) *5- oder 7-Nitro-
2-Methylchinolincarbonsäure(3)
150° (CLAUS, MOMBERGER, J. pr.

2-Methylchinolinarbonsäure(3)
150° (C., M., J. pr. [2] 56, 378).

„5- oder 7-Derivat".
von 3-Nitro-6-Aminobenzaldehyd
M. 24, 99). — Gelbe Nadeln
, schwer löslich in Wasser, fast
in Wasser. — $(C_{10}H_8O_2N_2.HCl)_2$

310—312). a) *8-Oxychinaldin
-Oxychinaldin 3-Oxychinaldin

von KULISCH verschiedene, aber als
o Aminobenzaldehyd (Spl. Bd. III,
verdünnter Natronlauge (KÖNIGS, STOCK-
Wasser). Färbt sich bei 240° gelblich,
Mengen unzersetzt sublimirbar. Leicht
heissem Wasser, Benzol und Aether,
fluoresciren blau. $FeCl_3$ färbt die ver-
auf Zusatz von Säuren verschwindet
der Destillation über Zinkstaub im
Salzsäure. Färbt sich oberhalb 200°,
Schwarzfärbung bei 265°. — $(C_{10}H_9ON)_2$
Blättchen. Schmelzp.: ca. 210° (unter
Sulfat. Wasserhaltige Nädelchen
5° wasserfrei; schmilzt bei 192—193°.
ol. Schmelzp.: 245—246° (unter Auf-

H_5). B. Aus äquimolekularen Mengen
nol (K., St., B. 35, 2558). — Nadeln
tern. Schmilzt wasserfrei bei 69—70°.
ich.

. . . . β-Anilinocrotonsäureester . . . . auf
; Frdl. I, 204). Bei der Einwirkung
Bd. III, S. 94) in alkoholisch-wässeriger
Oxyanilin (Hptw. Bd. IV, S. 1029), dessen
Aminoacetophenon (Spl. Bd. III, S. 94)
231°. Mit $FeCl_3$ entsteht eine blutrothe

$C_{11}H_{11}ON = C_6H_4<^{CO——CH}_{N(CH_3).C.CH_3}$ (S. 311).
mehrerer Wochen bei Zimmertemperatur
S. 311, Z. 25 v. o.), mit Benzoylchlorid
S. 311, Z. 19 v. u.) (KNORR, B. 30, 923,
p.: 233° (unter Zersetzung).
. . . (DÖBNER, MILLER, B. 17, 1708;) vgl.

Schmelzen von 7-Chinaldinsulfonsäure . . . .
P. 29819; Frdl. I, 190).
(DÖBNER, MILLER, ...;) vgl. auch D.R.P.

O.CH_3 (S. 312). {B. . . . . (DÖBNER, MILLER,
188).

(S. 196) und Anilin durch Condensation bei Gegenwart von ZnCl [illegible]
Man löst molekulare Mengen von Chinophtalon und Anilin in [illegible]
Zusatz von 1 Mol. $AlCl_3$ $2^1/_2$ Stunden im Wasserbade (E., L.). Au[illegible]
und Anilin beim Erwärmen (E., L., *A.* **315**, 350). — Granatroth[illegible]
Schmelzp.: 232°. Sehr leicht löslich in Chloroform, sehr wenig [illegible]
beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure, wie mit 20%iger Natro[illegible]
von Anilin in Chinophtalon über.

Phenylhydrazinderivat des α-Chinophtalins $C_{24}H_{17}ON_3$[illegible]
(S. 197) und Phenylhydrazin bei Wasserbadtemperatur (E., L.[illegible]
rothe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°.

β-Chinophtalin, β-Imid des Chinophtalons $C_{18}H_{12}ON_2$[illegible]

(E., L., *A.* **315**, 329). *B.* Aus (1 Mol.) Phtalimid (Spl. B[illegible]
Chinaldin durch Condensation mittels $ZnCl_2$ bei 160—180° [illegible]
cubische Krystalle (aus Alkohol) oder Prismen (aus Chlor[illegible]
214°. Sublimirt unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in Ben[illegible]
Amylalkohol Die Lösungen in sauren oder alkalisch[illegible]
schwach. Reagirt weder mit Phenylhydrazin, noch mi[illegible]
chlorid. Liefert bei 4-stdg. Erhitzen mit conc. Salzsäur[illegible]
(S 196). Beim Erwärmen mit Anilin unter Zusatz von Z[illegible]
Phtalanil (Spl. Bd. II, S. 1053). Giebt mit Alkalien [illegible]
Dottergelber krystallinischer Niederschlag. — [illegible]
amorphe Flocken. Wird beim Erwärmen mit Wasser [illegible]
phtalin zerlegt.

Monobrom-β-Chinophtalin $C_{18}H_{11}ON_2Br$. *B.* N[illegible]
(s. u.) bei Einwirkung von Brom auf β-Chinophtalin [illegible]
A. **315**, 352). — Amorphe Masse (aus Eisessig + Wasser[illegible]
(aus Alkohol). Schmelzp.: unscharf 56—59°. Leicht [illegible]
gerem Kochen mit Alkohol, sowie beim Stehen oder Erw[illegible]
phtalin über.

Brom-β-Chinophtalindibromid $C_{18}H_{11}ON_2Br_3$ [illegible]
Brom in Eisessiglösung (E., L., *A.* **315**, 352). — [illegible]
Beginnt sich schon bei 90° zu zersetzen, und ist bei 1[illegible]

*Phtalidylchinaldin $C_{18}H_{13}O_2N$ (*S. 309, Z. 5—*[illegible]
Hptw. Bd. IV, S. 450 u. Spl. dazu.

Verbindung $C_{18}H_{15}O_3N = C_6H_4\langle{}^{C(OH).CH_2.C_9H_6N}_{CO}\rangle O$ [illegible]

Einwirkung von 1 Mol.-Gew. frisch destillirten Phta[illegible]
etwa 3 Mol.-Gew. Chinaldin (in Benzol bei Wass[illegible]
Alkohol (E., L., *A.* **315**, 343). Aus 1 Mol. Phtal[illegible]
etwa $1^1/_2$ Mol. Chinaldin beim Erwärmen nicht über [illegible]
gelbe Nädelchen (aus Methylalkohol). Schmelzp [illegible]
Geht beim Sublimiren in Chinophtalon (S. 196), beim [illegible]
rothes Natriumsalz (vgl. S. 196) über.

Isochinophtalon $C_{18}H_{11}O_2N$. *B.* Man erhitz[illegible]
Phtalsäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 1048) und Chin[illegible]
die Flüssigkeit gelbroth geworden ist, und rührt [illegible]
Orangegelbe monokline Tafeln aus Alkohol; [illegible]
aus Chloroform. Schmelzp.: 186°. Leicht löslich [illegible]
Alkohol, fast unlöslich in Aether. Löst sich in [illegible]
mit rother, in rauchender Schwefelsäure mit roth[illegible]
240—250° in Chinophtalon (S. 196) über, ebenso [illegible]
beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf [illegible]
Chinaldin, mit Anilin schon nach kurzem Erhitzen [illegible]
Chinaldin, mit Phenylhydrazin α-Phtalylphenyl[illegible]
Hydroxylamin erfolgt ebenfalls vollständige Sp[illegible]
ein Dibromid (s. u.).

Verbindung $C_{18}H_{11}O_2NBr_2$. *B.* Aus I[illegible]
form (E., M., *B.* **35**, 2300). — Nadeln. Schm[illegible]
Kochen mit Alkohol und Wasser nicht ver[illegible]
Anilin spaltet Phtalanil (Spl. Bd. II, S. 1053) [illegible]

***Dioxychinaldin** $C_{10}H_9O_3N$ (*S. 312—313*). a) *4,6-Dioxychinaldin: HO·C_6H_3 $\begin{matrix}C(OH):CH \\ N═══C.CH_3\end{matrix}$ (*S. 312*). ***6-Methyläther** $C_{11}H_{11}O_3N = NC_9H_4(OH)(O.CH_3).CH_3$ (*S. 312*). {*B.* .... p-Methoxyphenylaminocrotonsäureester .... (CONRAD, LIMPACH, *B.* **21**, 1650;} vgl. D.R.P. 42276; *Frdl.* I, 204).

b) *4,8-Dioxychinaldin: $HO.C_6H_3<\begin{matrix}C(OH):CH \\ N—═C.CH_3\end{matrix}$ (*S. 312*). ***8-Methyläth** $C_{11}H_{11}O_2N = NC_9H_4(O.CH_3)(OH).CH_3$ (*S. 312*). {*B.* .... o-Methoxylphenylaminocrot säureester .... (CONRAD, LIMPACH, *B.* **21**, 1654;} vgl. D.R.P. 42276; *Frdl.* I, 204)

d) *8-Oxychinolinmethylol $NC_9H_5(OH).CH_2.OH$ (*S. 313*). Aus der *Formaldehy verbindung erhält man die formaldehydfreie Verbindung durch kurzes Kochen in wä riger Lösung als feines Pulver vom Schmelzp.. 146—148° (MANASSE, *B.* **35**, 3846).

e) 6,7-Dioxychinaldin: $(HO)_2C_6H_2<\begin{matrix}CH:CH \\ N═C.CH_3\end{matrix}$. **6-Methyläther, m-Ox p-Methoxy-α-Chinaldin** $C_{11}H_{11}O_2N = NC_9H_4(O.CH_3)(OH).CH_3$. *B.* Neben 2-Meth 4,7-Dioxy-6-Methoxy-3,4-Dihydrochinaldincarbonsäure(5) (S. 174), durch Reduction v Nitromeconindimethylketon mit Zinn und rauchender Salzsäure (BOOCK, *B.* **35**, 1501). $C_{11}H_{11}O_2N.HCl$. — $(C_{11}H_{11}O_2N.HCl)_2PtCl_4$. Blättchen aus Wasser.

f) 4,7(?)-Dioxychinaldin. *B.* Durch rasches Erhitzen von m-Oxyphenylami crotonsäureester, welcher sich durch 3-stdg. Erwärmen äquimolekularer Mengen m-Ami phenol (Spl. Bd. II, S. 393) und Acetessigester auf dem Wasserbade bildet, auf 250—2 (v. PECHMANN, SCHWARZ, *B* **32**, 3704; vgl. v. P., *B.* **32**, 3696). — Nadeln mit 1 Mol. H (aus verdunntem Alkohol). Verkohlt oberhalb 300°. Löslich in verdünnten Alkalien u conc. Säuren. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung gelbroth.

Diacetylderivat $C_{14}H_{13}O_4N = (CH_3.CO.O)_2C_9H_4(CH_3)N$. Nädelchen (aus verdünnt Eisessig oder Alkohol). Sintert bei ca. 225° und ist bei 282° geschmolzen (v. P., Sc *B.* **32**, 3704).

4,5,7-Trioxychinaldin $C_{10}H_9O_3N = NC_9H_3(OH)_3.CH_3$. *B.* Aus 4,5,7-Trio 2-Methylchinolincarbonsäure(3 oder 6)-Aethylester (S. 218) durch Verseifung mit KO (KNOEVENAGEL, FRIES, *B.* 31, 775). — Bei 360° noch nicht geschmolzen. Löslich in Eise und Nitrobenzol, sehr wenig löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether, Chlo form und Benzol.

***Chinaldinsulfonsäuren** $C_{10}H_9O_3NS$ (*S. 313*). {*B.* .... (DÖBNER, MILLER, *B.* 1703;} vgl. auch D.R.P. 29819; *Frdl* I, 190).

2) ****3-Methylchinolin*** $C_6H_4<\begin{matrix}CH:C.CH_3 \\ N═CH\end{matrix}$ (*S. 313—314*). *Darst.* Durch 20-st Stehenlassen von o-Aminobenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 12) mit Propionaldehyd (Spl. Bd S. 479) in 1%iger Kalilauge (KÖNIGS, BISCHKOPFF, *B.* **34**, 4330). — Bleibt beim Erhit mit Formaldehyd, Chloral oder Benzaldehyd + $ZnCl_2$ im Wesentlichen unverändert (v K., *B* **34**, 4326). — *Platinsalz. Schmilzt noch nicht bei 275° (K., STOCKHAU *B.* **35**, 2560).

3) ****Lepidin, 4-Methylchinolin*** $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3):CH \\ N═══CH\end{matrix}$ (*S. 314—318*). *B.* Beim me tägigen Stehenlassen von 2-Jodlepidin (s. u.) mit Eisenspähnen und verdünnter Schwe säure (BYVANCK, *B.* **31**, 2153). — *$(C_{10}H_9N)_2H_2Cr_2O_7$. Rothgelber, krystallinischer Nied schlag. Schmelzp.: 137° (MARCKWALD, Privatmittheilung). — *Pikrat. Nadeln aus Alko Schmelzp.: 208° (B.).

*Cyanin $C_{30}H_{39}N_2J$ (*S. 315*). Optisches Sensibilisirungsvermögen: MIETHE, *Ch.* **26**, 54. Unlöslich in Wasser, für photographische Technik ungeeignet.

S. 315, Z. 11 v. u. statt: „$C_{30}H_{39}N_3J\,HJ$" lies: „$C_{30}H_{39}N_2J.HJ$".

***2-Chlorlepidin** $C_{10}H_8NCl = C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3):CH \\ N═══CCl\end{matrix}$ (*S. 315, Z. 8 v. u.*). *B.* Du Ueberführen von Amino-2-Chlorlepidin in das Hydrazin und Kochen des letzteren Kupfersulfat in wässeriger Lösung (BESTHORN, BYVANCK, *B.* **31**, 799). — Geht beim Koch mit KJ, rothem Phosphor und Jodwasserstoffsäure in 2-Jodlepidin (s. u.) über (BY., **31**, 2153).

2-Jodlepidin $C_{10}H_8NJ = NC_9H_5J.CH_3$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen 2-Chlorlepidin (s. o.) mit KJ, rothem Phosphor und Jodwasserstoffsäure auf 100° (BYVA *B.* **31**, 2153). Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 90°. Leicht löslich in Aether, Meth

Alkohol und Ligroïn. Wird von Fe + verdünnter Schwefelsäure in Lepidin übergeführt. — Chlorhydrat. Nadeln.

4¹,4¹-Dibrom-8-Nitrolepidin $C_{10}H_6O_2N_2Br_2 = NC_9H_5(NO_2).CHBr_2$. *B.* Man löst 1 g 8-Nitrolepidin (Hptw. Bd. IV, S. 316) und 2 g wasserfreies Natriumacetat in 10 ccm Eisessig und fügt zur siedenden Lösung 1,8 g Brom in 10 ccm Eisessig (Könios, *B.* **31**, 2369). — Krystalle. Schmelzp.: 114—115°. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Alkohol und Ligroïn. Giebt mit Bleiacetat Nitro-4-Methylalchinolin (S. 222).

4¹,4¹,4¹-Tribrom-8-Nitrolepidin $C_{10}H_5O_2N_2Br_3 = NC_9H_5(NO_2).CBr_3$. *B.* Zu einer siedenden Lösung von 0,5 g 8-Nitrolepidin (Hptw. Bd. IV, S. 316) und 3 g geschmolzenem Natriumacetat werden 2 g Brom in 10 ccm Eisessig gesetzt (K., *B.* **31**, 2369). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 162°. Giebt beim Erhitzen mit Bleiacetat in Eisessig eine bromfreie Säure.

***Oxylepidin** $C_{10}H_9ON = HO.C_{10}H_8N$ (*S. 316—317*). a) *2-Oxylepidin, Lepidon, γ-Methylcarbostyril $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3):CH\\ NH——CO\end{matrix}$ (*S. 316—317*). {*B.* .... Acetessigsäureanilid Vitriolöl .... (Knorr, *A.* **236**, 89;} D.R.P. 26428; *Frdl.* I, 199). Durch Einwirkung von Natronlauge auf die alkoholisch-wässerige Lösung des o-Acetaminoacetophenons, neben 4-Oxychinaldin (S. 199), Isoflavanilin, dessen Acetylverbindung und o-Aminoacetophenon (Camps, *B.* **32**, 3230). Aus Acetyl-o-Aminophenylpropiolsäureäthylester beim Kochen mit wässerig-alkoholischer Natronlauge, neben 4-Oxy-2-Methylchinolincarbonsäure(3) (S. 216) (C., *B.* **34**, 2717). Beim Schmelzen von Chinolon(2)-Essigsäure(4) (S. 216) (Besthorn, Garben, *B.* **33**, 3447).

***O-Methylderivat, α-Methoxylepidin** $C_{11}H_{11}ON = C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3):CH\\ N——C.O.CH_3\end{matrix}$ (*S. 316, Z. 21 v. o.*). Giebt beim Erhitzen mit CH_3J N-Methyllepidon (s. u.) (Knorr, *B.* **30**, 931).

***N-Methylderivat, N-Methyllepidon** $C_{11}H_{11}ON = C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3):CH\\ N(CH_3).CO\end{matrix}$ (*S. 316—317*). {*B.* Entsteht auch .... Acetessigsäureäthylester .... Methylanilin .... (Knorr;} vgl. auch Höchster Farbw., D.R.P. 82281; *Frdl.* I, 199).

2-Chlor-5- oder 7-Oxylepidin $C_{10}H_8ONCl = NC_9H_4Cl(OH).CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von diazotirtem Amino-2-Chlorlepidin mit verdünnter Schwefelsäure, neben 2,5- oder 2,7-Dioxy-4 Methylchinolin (s. u.) (Be., Byvanck, *B.* **31**, 800). — Nädelchen (aus Methylalkohol oder viel Wasser). Schmilzt bei 214—215° (unter darauffolgender Zersetzung). Ziemlich leicht löslich, ausser in Wasser. Liefert mit Mineralsäuren gut krystallisirende Salze. Wird von alkalischer $KMnO_4$-Lösung zu Chlorlepidinsäure oxydirt.

Dioxylepidin $C_{10}H_9O_2N = NC_9H_4(OH)_2.CH_3$. a) 2,3-Dioxy-4-Methylchinolin. *B.* Aus Chloracetyl-o-Aminoacetophenon durch siedende alkoholische Natronlauge (Camps, *Ar.* **240**, 145). — Nadeln. Schmelzp.: 245°. In Alkalien und Säuren erst beim Erwärmen löslich. Giebt mit $FeCl_3$ in Alkohol smaragdgrüne Färbung.

b) 2,5- oder 2,7-Dioxy-4 Methylchinolin. *B.* Durch Kochen von diazotirtem Amino-2-Oxylepidin mit verdünnter Schwefelsäure (Besthorn, Byvanck, *B.* **31**, 802). Aus m-Aminophenol und Acetessigester mittels alkoholischen $ZnCl_2$ (neben anderen Producten) (v. Pechmann, Schwarz, *B.* **32**, 3700; vgl. v. P., *B.* **32**, 3686). — *Darst.* Durch 5—6-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen m-Aminophenol und Acetessigester im Rohre auf 150° (v. P., Sch.). — Nädelchen mit 1 Mol. H_2O (aus verdünntem Alkohol), die bei 105° wasserfrei werden, sich bei 280° bräunen und bei 290—300° schmelzen. Sehr wenig löslich in Wasser, Aether und Benzol, leichter in Alkohol. Die Lösungen in sehr verdünnten Alkalien fluoresciren blau, conc. Natronlauge fällt perlmutterglänzende Blättchen des Natriumsalzes. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung gelbroth. Alkalisches $KMnO_4$ oxydirt zu Oxylepidinsäure. — Chlorhydrat. Nadeln. Wird von Wasser zerlegt.

Acetylderivat $C_{12}H_{11}O_3N = CH_3.CO.O.C_9H_5(CH_3)ON$. Nadeln aus Alkohol. Sintert bei 240°, schmilzt bei 250—254° (v. P., Sch., *B.* **32**, 3701).

Benzoylderivat $C_{17}H_{13}O_3N = C_6H_5.CO.O.C_9H_5(CH_3).ON$. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 288° (v. P., Sch., *B.* **32**, 3701).

3) ***6-Methylchinolin, p-Toluchinolin*** $NC_9H_6.CH_3$ (*S. 318—321*). Liefert mit SCl_2 erhitzt fast nur p-Toluthiochinanthren; durch SCl_4 entstehen neben dieser Schwefelbase Dichlor- und Trichlor-p-Toluchinolin (S. 202); durch S_2Br_2 entsteht Monobrom-, durch Brom und rauchende Schwefelsäure Dibrom-p-Toluchinolin (S. 202). Durch Jod und rauchende Schwefelsäure erhält man ein Dijodproduct (S. 202) (Edinger, Ekeley, *B.* **35**, 96; *J. pr.* [2] **66**, 214).

[illegible] **…lchinolinsulfonsäure(5)** $C_{10}H_8O_4NJS = NC_9H_4J(SO_3H)(OH)$. [illegible] (CLAUS, KAUFMANN, ….}, D.R.P. 84063; *Frdl.* IV, 1146).

[illegible] *…tt: „8-Amino ….“ lies: „3-Amino ….“.*

[illegible] ***…hinolin*** (*S. 321—323*). Bei der Einwirkung von [illegible] und eine Verbindung $C_{18}H_{12}N_2S_3$ (Spl. zu Bd. IV, [illegible] …tonanthren (S. 190) verschieden ist; die gleiche Ver- [illegible] …wirkung von SCl_2 neben viel 6,8-Dichlorchinolin (S. 181) [illegible] (S. 18.) (EDINGER, *B.* 30, 2419; *J. pr.* [2] 56, 275; ED., EKELEY, *B.* [illegible] …Br$_2$. *B.* Aus der Chloroformlösung des 8-Methylchinolins durch [illegible] …und Zugabe von Brom (CLAUS, D.R.P. 98272; *C.* 1898 II, 744). Orange- [illegible] …mische Masse. Erweicht gegen 115° und ist bei 124° geschmolzen. Zer- [illegible] …gegen 140°. Entwickelt immer schwachen Bromgeruch.

2-Chlor-o-Toluchinolin $C_{10}H_8NCl = C_9H_5NCl.CH_3$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von N-Methyl-α-Toluchinolon (s. u.) mit PCl_5 + etwas $POCl_3$ auf 140—150° (O. FISCHER, *B.* 35, 3678). — Nadeln (aus verdunstendem Aether). Schmelzp.: 61°. Kp_{734}: 286°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, kaum in Wasser. Schwache Base, die in geschmolzenem Zustande Glas ätzt. Die verdünnten, wässerigen oder alkoholischen Lösungen der mineralsauren Salze fluoresciren bläulich. Mit Chlorzinkammoniak bei 200° entsteht 2-Amino-o-Toluchinolin (Spl. zu Bd. IV, S. 938). — $C_{10}H_8NCl.HCl$. Nadeln aus Alkohol. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{10}H_8NCl.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol).

8[1]-Bromderivat, 8-Bromomethylchinolin $C_{10}H_8NBr = CH_2Br.C_9H_6N$. *B.* Durch Erhitzen des Hydrobromiddibromids des 8-Methylchinolins (s. o.) auf 150—200° (nebenbei entsteht 8-Bromomethylbromchinolin, s. u.) (CLAUS, D.R.P. 98272; *C.* 1898 II, 744). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 53°. Zersetzt sich gegen 200°.

8-Bromomethylbromchinolin $C_{10}H_7NBr_2 = CH_2Br.C_9H_5BrN$. *B.* Als Nebenproduct beim Erhitzen des Hydrobromiddibromids des 8-Methylchinolins (s. o.) (CL., D.R.P. 98272; *C.* 1898 II, 744). — Krystallblättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 110°.

8-Jodomethylchinolin $C_{10}H_8NJ = CH_2J.C_9H_6N$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von 8[1]-Brom-o-Toluchinolin (s. o.) mit CH_3J auf 80° (HOWITZ, *B.* 35, 1273). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 84°. Liefert beim Kochen mit Salpetersäure Chinolinaldehyd(2) (S. 222).

Dijod-o-Toluchinolin $C_{10}H_7NJ_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Jod und rauchender Schwefelsäure (von 50% SO_3) auf o-Toluchinolin (EDINGER, SCHUMACHER, *B.* 33, 2891). — Nadeln aus Xylol. Schmelzp.: 171°. — $C_{10}H_7NJ_2.HCl$. Gelbe Nadeln. — $(C_{10}H_7NJ_2.HCl)_2.PtCl_4 + 1^1/_2 H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

***Nitrotoluchinolin** $C_{10}H_8O_2N_2 = NC_9H_5(NO_2).CH_3$ (*S. 322*). a) ***5-Nitro-o-Toluchinolin** (*S. 322*). {*B.* Aus …. o-Toluchinolin …. (NÖLTING, TRAUTMANN, *B.* 23, 3678}; Höchster Farbw., D.R.P. 29123; *Frdl.* I, 184). — Schmelzp.: 78°. Elektrolytische Reduction: BAYER & Co., D.R.P. 80978; *Frdl.* IV, 57.

x-Nitro-2-Chlor-o-Toluchinolin $C_{10}H_7O_2N_2Cl = NC_9H_4Cl(NO_2)CH_3$. *B.* Durch Eintragen von 1 Thl. 2-Chlor-o-Toluchinolin (s. o.) in ein Gemisch von 2 Thln. rauchender Salpetersäure + 1 Thl. conc. Schwefelsäure und Erwärmen auf 50—60° (O. FISCHER, *B.* 35, 3679). — Gelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 232°.

***Oxytoluchinolin** $C_{10}H_9ON = NC_9H_5(OH).CH_3$ (*S. 322*). a) ***5-Oxy-o-Toluchinolin** (*S. 322*). {*B.* ……. (HERZFELD, *B.* 17, 905, 1551}; Höchster Farbw., D.R.P. 29123; *Frdl.* I, 184).

c) o-Toluchinolon(2) $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}CH:CH\\NH.CO\end{matrix}$. **N-Methyl-o-Toluchinolon** $C_{11}H_{11}ON = C_{10}H_8ON(CH_3)$. Prismen (aus 30%igem Alkohol). Schmelzp.: 85°. Fast unzersetzt sublimirbar und destillirbar. Ziemlich löslich in heissem Wasser. Schwache Base (O. FISCHER, *B.* 35, 3678).

S. 323, Z. 12 v. o. ist in den Kernformeln an Stelle 8 die Gruppe -CH_3 zu ergänzen.

Dijod-o-Toluchinolinsulfonsäure $C_{10}H_7O_3NJ_2S$. *B.* Bei der Einwirkung von Jod und rauchender Schwefelsäure (von 30% SO_3) auf o-Toluchinolin (neben Dijodtoluchinolin, s. o.) (EDINGER, SCHUMACHER, *B.* 33, 2891). — Krystalle aus Wasser. Zersetzt sich bei 270°. — $Ba(C_{10}H_6O_3NJ_2S)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln. Löslich in heissem Wasser.

9) ***1-Methylisochinolin*** $C_6H_4<\begin{matrix}CH{=\!=}CH\\C(CH_3):N\end{matrix}$ (*S. 323*). *B.* {…. (POMERANZ, *M.* 15, 304}; D.R.P. 80044; *Frdl.* IV, 1148).

der.

Oxy·
Lösu
in W
aikol.

2-

von 2-
B. **32**,
Methy
Dis
2-Mercap
Blättchen
p-T
fonsäure
1552]; vgl.

chinolin $C_{10}H_9O_3N = (HO)_2C_6H_2<\begin{matrix}CO——NH\\C(CH_3):CH\end{matrix}$. *B.* Aus dem Anhydrid der 2-Methoäthenylol-3,5-Dioxybenzoësäure(1) durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak über 100° (FRITSCH, D.R.P. 78700; *Frdl.* III, 970). — Schmilzt oberhalb 300°.

5,7-Diäthyläther $C_{14}H_{17}O_3N = (C_2H_5.O)_2C_6H_2<\begin{matrix}CO——NH\\C(CH_3):CH\end{matrix}$. Schmelzp.: 218° (FR., D.R.P. 78700; *Frdl.* III, 970).

1,5,6,7-Tetraoxy-4-Methylisochinolin $C_{10}H_9O_4N$ *s. Hptw. Bd. II, S. 2007, Z. 1—3 v. o.*

**Verbindungen* $C_{10}H_9ON$ (*S. 324—325*).

S. 325, Z. 6 v. o. statt: „Dihydro ....“ lies: „Tetrahydro ....“.

d) *3-Methyl-5-Phenylisoxazol $\begin{matrix}C_6H_5.C:CH.C.CH_3\\O——N\end{matrix}$ (*S. 325*). *Ist wohl identisch mit* **„Oximinobenzoylaceton“**, *Hptw. Bd. III. S. 270.*

4,4-Disulfid, Isoxazol des Dithio-Benzoylacetons $C_{20}H_{16}O_2N_2S_2 = \left[\begin{matrix}S—\\C_6H_5.C:C.C.CH_3\\O—N\end{matrix}\right]_2$. *B.* Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Dithio-Benzoylaceton (VAILLANT, *Bl.* [3] **23**, 36). — Hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 91—92°.

e) Phenylmetoxazin $C_6H_5.C:N.CH_2.CH:CH.O$. *B.* Durch Schütteln von β-Benzoylaminopropionaldehyd-Diäthylacetal mit wässeriger Oxalsäurelösung (WOHL, WOHLBERG, *B.* **34**, 1921). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 171°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform.

**Verbindungen* $C_{10}H_9NS$ (*S. 325*). c) Benzylidenthiazolin $\begin{matrix}C_6H_5.CH:C——S\\CH:N.CH_2\end{matrix}$. *Derivate desselben sind die* Benzylidenrhodaninsäure *und ihre Substitutionsproducte, sowie die* Benzylidensenfölessigsulfonsäure *und* Nitrobenzylidenrhodaninoxysulfonsäure, *welche im Hptw. Bd. III, S. 12 aufgeführt sind. Vgl. dazu Spl. Bd. III, S. 7.*

3. *Basen $C_{11}H_{11}N$ (*S. 325—334*).

1) ****2-Aethylchinolin*** $NC_9H_6.C_2H_5$ (*S. 325—326*). *Darst.* Durch Destillation von α-Aethylcinchoninsäure (Hptw. Bd. IV. S. 355) mit Natronkalk (KÖNIGS, BISCHKOPFF, *B.* **34**, 4327). — Beim Erwärmen mit Formaldehydlösung entsteht α-Dimethyloläthylchinolin (S. 211).

***Oxy-2-Aethylchinolin** $C_{11}H_{11}ON$ (*S. 326*). a) *2²-Oxyverbindung, Chinaldinalkin $NC_9H_6.CH_2.CH_2.OH$ (*S. 326*). *Darst.* Durch 14-stdg. Erwärmen von 20 g Chinaldin (S. 196) mit 18 g 40%iger Formaldehydlösung und 20 ccm 50%igem Alkohol (KÖNIGS, *B.* **32**, 224). — Sechsseitige Täfelchen aus Essigester. Schmelzp.: 104—105°. — *$(C_{11}H_{11}ON)_2.H_2PtCl_6$. Schmelzp.: 210° (unter Zersetzung). — *Pikrat. Schmelzp.: 165° (unter Zersetzung).

b) 4-Oxyverbindung $NC_9H_5(OH).C_2H_5$. *B.* Entsteht in geringer Menge aus Propionyl-o-Aminoacetophenon durch Kochen mit wässerig-alkoholischer Natronlauge (CAMPS, *Ar.* **237**, 677). — Krystallisirt aus siedendem Wasser in Nadeln mit 1 H_2O. Schmelzpunkt: 184—185° (bei 120° getrocknet). Unlöslich in Aether. Giebt mit $FeCl_3$ blutrothe Färbung. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Schmelzp.: ca. 220°. — $(C_{11}H_{11}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Schmelzp.: 190°. — Pikrat. Schmelzp.: 166—167°.

3) ****4-Aethylchinolin*** $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_2.CH_3):CH\\N——CH\end{matrix}$ (*S. 326—327*). **4²-Oxyderivat, Lepidinalkin** $C_{11}H_{11}ON = NC_9H_6.CH_2.CH_2.OH$. *B.* 2 g Lepidin (S. 200), 1 g 40%ige Formaldehydlösung und 1 ccm Wasser werden im Rohre 16—17 Stunden auf 100° erhitzt (KÖNIGS, *B.* **31**, 2370). — $C_{11}H_{11}ON.HCl$. Farblose Krystalle aus Alkohol-Aether. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{11}H_{11}ON)_2H_2PtCl_6$. Gelbrothe Krystalle. Schmelzp.: 202°. — Pikrat. Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 155—157°.

4) ****2,3-Dimethylchinolin*** $C_6H_4<\begin{matrix}CH:C.CH_3\\N—C.CH_3\end{matrix}$ (*S. 327*). *B.* Aus 2,3-Dimethylchinolincarbonsäure(4) (S. 214) durch Destillation über Kalk (PFITZINGER, *J. pr.* [2] **56**, 315). Bei

10) ***3-Methylisochinolin*** ... carbonsäure(4) (S. 219) ... beim Erhitzen mit Formal...
isocarbostyril .... (G., N.); ... STOCKHAUSEN, *B.* 34, ...
1,4-Dichlor-3-Methylisochinolin ...
COLMAN, *B.* 33, 993).

... (*S. 327—329*). {*B.* ....

1,4-Dichlor-3-M... BEYER}; Höchster Farbw., D. ...

Mengen — neben ...
wasserfreiem 4-O... ***p-Toluchinaldin***
COLMAN, *B.* 33, ...
Wird von H... p-Toluidin .... (DÖBNER, ...
Holzgeist bei ... Durch Destillation der 2,6-Dimet...

* Oxy... J. pr. (2) 56, 320).

... Constitution:

3-M...

... *B.* 34, 2303). *B.* Aus Phtalsä...

... (ohne Anwendung von $ZnCl_2$) (E., S., ...
... in Benzol und Aceton, sehr leicht ...
... Farbe, die durch Zusatz von Wa...
... mit wässerigen Alkalien, ...
... Gemisch eines Mononitro- (S. 207) ...

... $C_{18}H_{14}ON_2 = C_6H_4\langle{}^{C:CH.C_9H_5N.CH_3}_{>O}_{C:NH}$. *B.* ...

... (s. o.) mit alkoholischem Ammoniak ...
... (aus heissem Alkohol). Schmelzp. ...
... und Eisessig sowie in verdünnten Mine...
... beim Erhitzen mit conc. Salzsäure ...
... Anil (s. u.) über.

... *B.* Aus p-Methylchinophtalon (5 g) ...
... bei Wasserbadtemperatur und Gegenwart ...
... Nadeln (aus Chloroform + Alkohol) ...
... sehr wenig in Alkohol. Wird durch ...
... das Phtalon gespalten.

... $C_{18}H_{14}ON_2 = C_6H_4\langle{}^{C:CH.C_9H_5N.CH_3}_{>NH}_{CO}$. *B.* Au...

... bei Gegenwart von $ZnCl_2$ (10 g) (E., S., *B.* 34, ...
... Schmelzp.: 209°. Leicht löslich ...
... heissem Alkohol. Wird durch kochende, conc. Salz-
... (5—6 Stunden) damit auf 150° entsteht das Methyl-

... $C_{18}H_{12}O_2NBr$. *B.* Beim Bromiren des p-Methyl-
... Brom in Eisessig bei gewöhnlicher Tempe-
... phtalondibromid (s. u.) durch theilweise
... Wassers oder kalten Alkohols (E., S.). — Licht ockergelbe,
... sechseckige Blättchen oder Prismen (aus Benzol +
... Mässig löslich in heissem Alkohol, schwer in
... Chloroform und Benzol. Wird beim Kochen mit Alkohol
... in das Phtalon umgewandelt. Giebt in alkoholischer
... p-Methylchinophtalons. — $C_{18}H_{12}O_2NBr.HBr$ ...
... und Brom in Chloroform (E., MERKEL, *B.* 35, 1662).

... $C_{18}H_{13}O_2NBr_2$. *B.* Aus 1 Mol. p-Methylchino-
... (E., S., *B.* 34, 2307). — Orange-
... Schmelzp.: 233—234° (Zersetzung). Ver-
... Chloroform Brom und geht in das HBr-Derivat

... Phtalons, beim Kochen mit Wasser oder Behandeln mit kaltem Alkohol ... Methylchinophtalon (S. 206) über.

...tro-Methylchinophtalon $C_{19}H_{12}O_4N_2$. *B.* Man leitet salpetrige Säure in ...lösung des Methylchinophtalons (S. 206) und krystallisirt das durch Wasser ...ch von Nitroverbindungen aus Alkohol um (E., S., *B.* **34**, 2308). — Dunkel-...n (aus Alkohol). Schmelzp.: 132°.

...oxy-Methylchinaldin $C_{11}H_{11}ON = NC_9H_5(OH)(CH_3)_2$ (*S. 329*). [*B.* ....nocrotonsäureester .... (CONRAD, LIMPACH, *B.* **21**, 525]; vgl. D.R.P. 42276; ...).

...7-*Dimethylchinolin, m-Toluchinaldin* $CH_3.C_6H_3<\begin{smallmatrix}CH:CH\\N=C.CH_3\end{smallmatrix}$ (*S. 329*). *B.* ...rotoluol in alkoholischer Lösung unter der Einwirkung des Lichtes (CIAMICIAN, ... *A. L.* [5] **11** I, 279).

..., 8-*Dimethylchinolin, o-Toluchinaldin* $CH_3.C_6H_3<\begin{smallmatrix}CH:CH\\N-C.CH_3\end{smallmatrix}$ (*S. 329—330*). ... Paraldehyd, o-Toluidin .... (DÖBNER, MILLER, *B.* **16**, 2469]; vgl. D.R.P. 24317; ...). — *Pikrat $C_{11}H_{11}N.C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Prismen (aus Chloroform und ...). Schmelzp.: 180° (EIBNER, *B.* **34**, 2450).

...-Methyl-4-Oxychinaldin $C_{11}H_{11}ON = CH_3.C_6H_3<\begin{smallmatrix}C(OH):CH\\N=C.CH_3\end{smallmatrix}$ (*S. 330*). [*B.* ...lylaminocrotonsäureester .... (CONRAD, LIMPACH, *B.* **21**, 524]; vgl. D.R.P. 42276; ...).

...3,4-*Dimethylchinolin* $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(CH_3):C.CH_3\\N=CH\end{smallmatrix}$ (*S. 330*). *2-Oxy-3,4-Dimethyl-...in, β,γ-Dimethylcarbostyril $C_{11}H_{11}ON = NC_9H_4(OH)(CH_3)_2$ (*S. 330*). *B.* Durch ... Kochen von 9,5 g Propionyl-o-Aminoacetophenon, gelöst in 100 ccm Alkohol + ... Wasser, mit einer Lösung von 3 g NaOH in 20 ccm Wasser (Ausbeute 80%); ...ger Menge entstehen daneben Isoflavanilin, Propionyl-Isoflavanilin und 4-Oxy-...chinolin (S. 205) (CAMPS, *Ar.* **237**, 676). — Schmelzp.: 266°.

...3-*Aethylisochinolin* $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH=C.C_2H_5\\CH=N\end{smallmatrix}$ (*S. 331—332*). *1-Oxyderivat, ...Aethylisocarbostyril $C_{11}H_{11}ON = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH:C.C_2H_5\\CO.NH\end{smallmatrix}$ (*S. 332*). *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen ... g Aethylcyanisocarbostyril $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(CN):C.C_2H_5\\CO\ \ NH\end{smallmatrix}$ mit 50 ccm Vitriolöl und 25 ccm ... (DAMEROW, *B.* **27**, 2235). Durch 2-stdg. Erhitzen von 2 g 3-Aethyl-4-Oxyiso-...styril (s. u.) mit 0,5 g rothem Phosphor und 10 ccm Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) ... (GABRIEL, COLMAN, *B.* **33**, 995). — Täfelchen. Schmelzp.: 140—141°. Schwer ... in Ligroïn, leicht in Essigester. Beim Erhitzen mit $POCl_3$ entsteht 1-Chlor-...ylisochinolin (Hptw. Bd. IV, S. 332). Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Aethyl-...olin.

2-Methyl-3-Aethylisocarbostyril $C_{12}H_{13}ON = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH:C.C_2H_5\\CO.N.CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Durch ...stdg. Erhitzen von 2,5 g Methyläthylcyanisocarbostyril mit 25 ccm Vitriolöl und ... Wasser auf 155° (D., *B.* **27**, 2235). — Nadeln. Schmelzp.: 113—113,5°.

1,4-Dioxy-3-Aethylisochinolin, 3-Aethyl-4-Oxyisocarbostyril $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(OH):C.C_2H_5\\CO\ \ \ NH\end{smallmatrix}$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von 3,3 g α-Phtaliminobuttersäure-...ester mit 0,6 g Natrium in 25 ccm Holzgeist auf 100° (G., C., *B.* **33**, 994). — ... mit 1 Mol. H_2O (aus verdünntem Methylalkohol), die sich bei 100° in eine braune, Masse umwandeln. Löslich in viel Wasser. Geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoff-... + rothem Phosphor in 3-Aethylisocarbostyril (s. o.) über. — $C_{11}H_{11}O_2N.HCl$. ...n. Wird von Wasser zerlegt.

...2-*Methyl-5-Phenylpyrrol* $\begin{smallmatrix}CH—CH\\C_6H_5.C.NH.C.CH_3\end{smallmatrix}$ (*S. 332—333*). *B.* Durch etwa ... Erhitzen eines Gemisches von 10 g Acetophenonaceton (Hptw. Bd. III, S. 272), ...essig und 10 g Ammoniumacetat (ANGELICO, CALVELLO, *G.* **31** II, 13).

der Destillation von 2-Methyl-3-Aethylsäurechinolincarbonsäure(J. pr. [2] 57, 475). — Schmelzp.: 68—69° (Pf.). Liefert beim ... lösung 2-Dioxyisopropyl-3-Methylchinolin (S. 211) (Königs, ... vgl. K., B. 34, 4323).

5) ***2,4-Dimethylchinolin*** $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3):CH\\ N\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\; C.CH_3\end{matrix}$ (S. ...

von Aceton mit salzsaurem Anilin ...... (....; vgl. ... 32961, 35133; *Frdl.* I, 191, 192).

6) ***2,6-Dimethylchinolin, 6-Methylchinaldi...***

$CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}CH:CH\\ N\;\;\;\; C.CH_3\end{matrix}$ (*S. 329*). {*B.* .... Paraldeh... *B.* 16, 2470}; vgl. D.R.P. 24317; *Frdl* I, 187) ... chinolincarbonsäure(4) (S. 214) über Kalk (Pfitzi...

*p-Methylchinophtalon $C_{19}H_{13}O_2N$ (S. ...

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup C:CH.C\begin{matrix}\diagup N\;\; C_6H_3.CH_3\\ \diagdown CH:CH\end{matrix}\\ >O\\ \diagdown CO\end{matrix}$$

(Eibner, S...

anhydrid und 6-Methylchinaldin beim Erhit... 34, 2306). — Schmelzp.: 231—232°. L... Chloroform. Löst sich in H_2SO_4 mit ... verändert wird. Liefert mit Alkohola... Salze. Salpetrige Säure in Eisessiglösu... einem Dinitro-Derivat.

α-Imid des Methylchinophta...

zweitägigem Erhitzen von p-Meth... 200° (E., S., *B.* 34, 2309). — ... bis 271°. Leicht löslich in war... säuren, sehr wenig in Alkoh... das Phtalon, beim Erhitzen ...

α-Anil $C_{25}H_{18}ON_2$ = ...

(s. o.) und Anilin (3 g) ... $AlCl_3$ (E., S., *B.* 34, ... Schmelzp.: 233°. Lei... dünnte Salzsäure sehr ...

β-Imid des Me...

p-Toluchinaldin ... 2310). — Goldgel... Chloroform und ... säure nicht ver... chinophtalon ...

Monobrom... chinophtalon... ratur (E., S. ...

reducirt und letzteres mit $CuSO_4$-Lösung gekocht (Bvvanck, *B.* 31, 2150). — Die ätherische Lösung zeigt schwach blaue, auf Zusatz von Säuren verschwindende Fluorescenz. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Gelbe Prismen. — $(C_{12}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$. Blättchen, die gegen 200° unter Zersetzung schmelzen. — Pikrat. Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 202°.

2-Oxy-3-Aethyl-4-Methylchinolin $C_{12}H_{13}ON = NC_9H_4(OH)(CH_3)(C_2H_5)$. *B.* Aus Butyryl-o-Aminoacetophenon durch 4-stdg. Kochen mit wässerig-alkoholischer Natronlauge (Ausbeute: 80%); in geringer Menge entstehen daneben Isoflavanilin (Hptw. Bd. IV, S. 1029), Butyryl-Isoflavanilin (Spl. zu Bd. IV, S. 1029) und 4-Oxy-2-Propylchinolin (S. 208) (Camps, *Ar.* 237, 680). — Nadeln (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 226°.

Bz-Oxy-3-Aethyl-4-Methylchinolin $C_{12}H_{13}ON = HO.C_6H_3<\begin{matrix}C(CH_3):C.C_2H_5\\ N \text{———} CH\end{matrix}$. *B.* Durch Erwärmen von diazotirtem Bz-Amino-β-Aethyllepidin (Spl. zu Bd. IV, S. 943), in verdünnter schwefelsaurer Lösung in geringer Menge (Bvvanck, *B.* 31, 2148). — Krystalle (aus Benzol oder Aether). Schmelzp.: 189°.

Bz-Oxy-2-Chlor-3-Aethyl-4-Methylchinolin $C_{12}H_{12}ONCl = NC_9H_3Cl(OH)(CH_3)(C_2H_5)$. *B.* Durch Erwärmen von diazotirtem Bz-Amino-α-Chlor-β-Aethyllepidin (Spl. zu Bd. IV, S. 943) in verdünnter schwefelsaurer Lösung (B., *B.* 31, 2151). — Krystalle aus Methylalkohol. Schmelzp.: 227°. Sehr wenig löslich in Aether, leichter in Alkohol. Wird von $KMnO_4$ zu 2-Chlor-3-Aethyl-4-Methylpyridindicarbonsäure(5,6) (S. 127) oxydirt. — Chlorhydrat. Gelbrothe Nadeln aus Salzsäure. Wird von Wasser zerlegt. — Jodhydrat. Hellgelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

2-x-Dioxy-3-Aethyl-4-Methylchinolin $C_{12}H_{13}O_2N = NC_9H_3(OH)_2(CH_3)(C_2H_5)$. *B.* Durch Erwärmen von diazotirtem Bz-Amino-α-Oxy-β-Aethyllepidin (Spl. zu Bd. IV, S. 943) in schwefelsaurer Lösung (B., *B.* 31, 2146). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol oder $CHCl_3$). Beginnt sich bei 263° zu zersetzen und schmilzt bei 273°. Unlöslich in Aether und Benzol, sehr leicht löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol. — Chlorhydrat. Nadeln. Wird durch Wasser zerlegt.

24) ***1,3,6-Trimethylisochinolin.*** **Oxyderivat** *s. Hptw. Bd. IV, S. 339, Z. 8 v. u.*

25) ***Julolin*** $C_6H_3<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ N \quad CH_2\end{matrix}$. **Derivate** *s. Hptw. Bd. IV, S. 195.*

```
  |      |
  CH     CH2
    \   /
     CH
```

26) Derivate des ***4-Propyl- oder 4-Isopropyl-Chinolins.*** **4-Dijodpropyl- oder 4-Dijodisopropyl-Chinolin** $C_{12}H_{11}NJ_2 = NC_9H_6.C_3H_5J_2$. *B.* Man kocht γ-Chinolylpropandiol (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor 2—3 Stunden und übersättigt die Lösung des auskrystallisirten Jodhydrats mit verdünnter Sodalösung (Könios, *B.* 31, 2374). — Krystalle (aus Alkohol oder Essigester). Schmelzp.: gegen 140° (unter Zersetzung). — Jodhydrat. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 188° (unter Zersetzung).

4-Bromoxypropyl- oder 4-Bromoxyisopropyl-Chinolin $C_{12}H_{12}ONBr = NC_9H_6.C_3H_5Br.OH$. *B.* Man kocht 2 g γ-Chinolylpropandiol (s. u.) mit 14 ccm Bromwasserstoffsäure 5 Stunden und äthert die alkalisch gemachte Lösung aus (K., *B.* 31, 2378). — Täfelchen aus Benzol. Schmelzp.: 126—127°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol.

4-Jodoxypropyl- oder 4-Jodoxyisopropyl-Chinolin $C_{12}H_{12}ONJ = NC_9H_6.C_3H_5J.OH$. *B.* Man kocht γ-Chinolylpropandiol (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor 2—3 Stunden und übersättigt die vom auskrystallisirenden 4-Dijodpropylchinolin-Jodhydrat (s. o.) filtrirte Lösung mit NaOH (K., *B.* 31, 2374). — Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 117—119°.

4-Dioxypropyl- oder 4-Dioxyisopropyl-Chinolin, γ-Chinolylpropandiol $C_{12}H_{13}O_2N = NC_9H_6.C_3H_5(OH)_2$. *B.* 10 g Lepidin (S. 200), 9 g 40%ige Formaldehydlösung und 8 ccm Wasser werden im Rohre 32 Stunden auf 100° erhitzt; der Rohrinhalt wird erst in saurer Lösung, dann in alkalischer ausgeäthert; hierbei scheidet sich die Base krystallinisch aus (K., *B.* 31, 2371). — Täfelchen. Schmelzp.: 127—129°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und heissem Wasser. Giebt mit Jodwasserstoffsäure bei 160° ein γ-Propylchinolin. Durch Oxydation entsteht Cinchoninsäure (S. 212). Beim Erhitzen wird Formaldehyd abgespalten. — $C_{12}H_{13}O_2N.HCl$. Schmelzp.: ca. 172°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. — $(C_{12}H_{13}O_2N)_2H_2PtCl_6$. Gelbrothe Krystalle. Schmelzp.: 200—202°.

5. {*Basen $C_{13}H_{15}N$ (*S. 340—342*).

6) ***2,5,6,8-Tetramethylchinolin*** $NC_9H_3(CH_3)_4$ (*S. 341*). ***4-Oxyderivat, 4-Oxytrimethylchinaldin*** $C_{13}H_{15}ON = NC_9H_2(OH)(CH_3)_4$ (*S. 341*). {*B.* .... Cumylaminocrotonsäureester .... (CONRAD, LIMPACH, *B.* **21**, 529;} vgl. D.R.P. 42276; *Frdl.* I, 204).

10) ***2-Tertiärbutylchinolin*** $NC_9H_6.C(CH_3)_3$. **ω-Dioxyderivat, α-Dimethyloläthylchinolin** $C_{13}H_{15}O_2N = NC_9H_6.C(CH_3)(CH_2.OH)_2$. *B.* Durch 48-stdg. Erwärmen von 1 g 2-Aethylchinolin (S. 205) mit 6 ccm 40%iger Formaldehydlösung im Wasserbade (KÖNIGS, BISCHKOPFF, *B.* **34**, 4327). — Nädelchen (aus hochsiedendem Ligroïn). Schmelzpunkt: 95—96°. Leicht löslich, ausser in Ligroïn. — $C_{13}H_{15}O_2N.HCl$. Nädelchen (aus alkoholischer Salzsäure). Schmelzp.: 178—179°. Leicht löslich in Wasser.

ω-Trioxyderivat $C_{13}H_{15}O_3N = C_9H_6N.C(CH_2.OH)_3$. *B.* Durch 40-stdg. Erhitzen von 4 g 2-α-Chinolylpropandiol(1,3) (S. 208) mit 8 ccm 40%iger Formaldehydlösung im Rohre auf 100° (K., *B.* **32**, 228). — Krystalle (aus Essigester oder Benzol). Schmelzp.: 143°. Leicht löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, $CHCl_3$, etwas schwerer in Essigester, schwer in Benzol und Aether. Wird von Salpetersäure zu Chinaldinsäure (S. 212) oxydirt. Liefert beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure + Phosphor auf 150° bis 160° 2-Isopropylchinolin (S. 208) und eine jodhaltige Base vom Schmelzp.: 132—134°. — $C_{13}H_{15}O_3N.HCl$. Krystallinisch. Schmelzp.: 143—146°. — $C_{13}H_{15}O_3N.HAuCl_4 + H_2O$. Blättchen (aus verdünnter Salzsäure), die lufttrocken bei 86°, nach dem Trocknen (bei 110°) bei 122—123° schmelzen.

11) ***2-Isopropyl-3-Methylchinolin*** $NC_9H_5(CH_3).CH(CH_3)_2$. **2²-Oxyderivat, β-Methyl-α-Methyloläthylchinolin** $C_{14}H_{15}ON = NC_9H_5(CH_3).CH(CH_3).CH_2.OH$. *B.* Durch 24-stdg. Erwärmen von 5 g 2-Aethyl-3-Methylchinolin (S. 209) mit 20 g 40%iger Formaldehydlösung im Wasserbade (KÖNIGS, BISCHKOPFF, *B.* **34**, 4329). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 87—88°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. — CdJ_2-Doppelsalz. Gelbliche, fadenartig gruppirte Krystalle. Schmelzp.: 157—160° (unter Zersetzung). — $(C_{13}H_{15}ON.HCl)_2PtCl_4$. Rothgelbe Nadeln (aus verdünnter Salzsäure). Schmelzp.: 200° bis 205° (unter Zersetzung). Schwer löslich in kaltem Wasser.

2-Dioxyisopropyl-3-Methylchinolin $C_{13}H_{15}O_2N = NC_9H_5(CH_3).CH(CH_2.OH)_2$. *B.* Durch 45-stdg. Erhitzen von 2 g 2,3-Dimethylchinolin (S. 205—206) mit 10 ccm 40%iger Formaldehydlösung auf 100° (K., STOCKHAUSEN, *B.* **34**, 4331). — Wasserhelle Nadeln oder weisse Blättchen mit 1 H_2O aus Wasser. Schmilzt lufttrocken bei 84—86°, wasserfrei bei 106—108°. Zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter Abspaltung von Formaldehyd. Leicht löslich in heissem Wasser, Benzol, Alkohol und Chloroform, schwer in Aether und Ligroïn. Wird von Salpetersäure (D: 1,4) zu 3-Methylchinolincarbonsäure(2) (Hptw. Bd. IV, S. 354) oxydirt. — Chlorhydrat. Nädelchen. Schmelzp.: 200—201° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser, viel schwerer in Sprit, unlöslich in Aether. — $CdCl_2$-Doppelsalz. Nädelchen. Schmelzp.: 207—209° (unter Zersetzung). — $HgCl_2$-Doppelsalz. Nädelchen. Schmelzp.: 136°. — $(C_{13}H_{15}O_2N.HCl)_2PtCl_4$. Nädelchen. Schmilzt gegen 193° (unter Zersetzung). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Goldsalz. Nadeln. Schmelzp.: 145°. — Pikrat. Nadeln. Schmelzp.: 170°.

12) ***Methyljulolin.*** **Derivate** *s. Hptw. Bd. IV, S. 192, Z. 2 v. u. bis S. 193, Z. 10 v. u. und S. 194, Z. 13—22 v. o.*

13) ***Methyltetrahydrocarbazolenin:***

```
  CH          CH2
 /   \       /    \
CH    C-----C.CH3  CH2
|     ||    |      |
CH    C     C      CH2
 \\  / \   //  \  /
  CH     N      CH2
```

B. Bei der alkalischen Oxydation des ms-C-Methylhexahydrocarbazols (S. 171) mittels kalter $KMnO_4$-Lösung (PLANCHER, *R. A. L.* [5] **9** I, 221). Aus dem Phenylhydrazon des 1-Methylcyclohexanons(2) (Spl. zu Bd. IV, S. 769) mittels einer alkoholischen $ZnCl_2$-Lösung beim Erhitzen auf dem Wasserbade (PL.). — Pikrat $C_{13}H_{15}N.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 170°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Dichlorderivat $C_{13}H_{13}NCl_2$ *s. S. 209.*

N-Methylderivat des C-Methyltetrahydrocarbazols $C_{14}H_{17}N$ =

```
CH:CH.C ———— C(CH3).CH2.CH2
CH:CH.C.N(CH3).C —— CH —— CH2
```

s. S. 209.

Dekahydroacridindion, Bishexenonohexazadiën* $C_{13}H_{15}O_2N$ =

```
CH2.CO.C.CH2.C.CO.CH2
CH2.CH2.C.NH.C.CH2.CH2
```

(*S. 342, Z. 15 v. o.*). *B.* Aus Oktohydroxanthendion (Spl. Bd. III, S. 583) und alkoholischem oder wässerigem Ammoniak bei gewöhnlicher Tempe-

ratur, schneller beim Erhitzen auf 100° (VORLÄNDER, KALKOW, *A.* 30[illegible] Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol [illegible] in siedendem Wasser (blaugrüne Fluorescenz), leicht in heissem Ei[illegible] nicht mit Pikrinsäure, Chromsäure oder $PtCl_4$. Beim Erhitzen mit [illegible] stoffstrome entsteht Acridin (S. 245). Geht durch Einwirkung v[illegible] auch durch trockene Destillation?) in Oktohydroacridindion (S. 1[illegible]

6. *Basen $C_{14}H_{17}N$ (*S. 342—343*).

5) ***6,8-Dimethyl-2-Propylchinolin.*** 6,8-Dimethy[illegible] s. *Hptw. Bd. IV, S. 380.*

6a. Methyl-Aethyljulolin $C_{15}H_{19}N$. Derivate s. *H*[illegible]

8. *Basen $C_{17}H_{23}N$ (*S. 343*).

Tetramethyldekahydroacridindion $C_{17}H_{23}O_2$[illegible]

$$\begin{array}{l}\quad CH_2.CO.C.CH_2\;C.CO.CH_2\\ (CH_3)_2C—CH_2.C.NH.C.CH_2.C(CH_3)_2\end{array}$$

B. Aus [illegible] Bd. III, S. 583) und NH_3 (VORLÄNDER, KALKOW, [illegible]

I. *Carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_2N$ d[illegible]

1. *Säuren $C_{10}H_7O_2N$ (*S. 344—351*).

1) ***Chinolincarbonsäure(2), Chin***[illegible] Durch Oxydation von α-Chinolylpropan[illegible] (S. 211) mit Salpetersäure (KÖNIGS, *B.* 32 [illegible]

8) ***Chinolincarbonsäure(4),*** [illegible] Bei der Oxydation von β-Isocinchonin [illegible] S. 639) mit Chromsäure (SKRAUP, *M.* [illegible] dation des β-Isopseudocinchonicins [illegible] auf 1 Mol. der Base) bei 10—15° [illegible] 301). Aus Isatin (Spl. Bd. II, S. [illegible] (PFITZINGER, *J. pr.* [2] **66**, 268[illegible] säure(2,4) (S. 219) (P., *J. pr.* [2] 5[illegible] Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure [illegible] LOSSOW, *B.* **32**, 717). Liefert [illegible] (s. u.) (H. MEYER, *M.* **24**, 20[illegible] *M.* **23**, 906).

Methylester $C_{11}H_9O_2N$ [illegible]

Chlorid $C_{10}H_6ONCl$ = [illegible] Aetzkali (H. M., *M.* **22**, [illegible] (unter theilweiser Zersetzung) [illegible] Cinchoninsäure. Gelblich[illegible] Cinchoninsäurechlorhydrat [illegible]

***Cinchoninsäure**[illegible] chlorid oder P_2O_5 γ-C[illegible] punkt: 238°.

Nitril der Cinch[illegible]

Aus Cinchoninsäure[illegible] Farblose Krystal[illegible] gegen verseifende [illegible] ohne eigentlichen [illegible] punkt: 232°.

***Cinchonin**[illegible] Cinchoninsäure [illegible] (unter Zersetzung[illegible]

...lsäure

...$_{n}H_{2n-11}N$

...nsäure

...2,4-Dioxy-Py-Chinopyri-

... auf 200° (CONRAD, REINBACH,

B. Durch 1-stdg. Kochen von 4,7 g ... und 150 g Wasser (Ausbeute: ca. 80%) ... siedendem Wasser in Nadeln mit $1 H_2O$.

... *Methyläthersäure, 6-Methoxychinolin- ... H_9O_3N = $NC_9H_5(O.CH_3).CO_2H$ (*S. 361—362*). *B.* ... $C_{20}H_{26}O_7N_2S_2$ aus Conchinin mit Chromsäure (KÖNIGS,

... *Z. 30 v. o. statt:* „*191°*" *lies:* „*194°*".

... *nolincarbonsäure* (*S. 363—364*). {*B.* .... 8-Oxychinolin .... 150° (SCHMITT, ENGELMANN, *B.* 20, 1217, 2690}; vgl. D.R.P. 39662; ... 230).

...ethylester $C_{11}H_9O_3N$ = $NC_9H_5(OH).CO_2.CH_3$. *B.* Aus 8-Oxychinolincarbonsäure, ...alkohol und Mineralsäure (EINHORN, PFYL, *A.* 311, 64). — Prismen aus Benzol. ...: 140°. Leicht löslich in Aceton, Essigäther und Alkohol, schwer in Wasser, ... Benzol. Giebt in wässeriger Lösung mit $FeCl_3$ Grünfärbung.

...thylester $C_{12}H_{11}O_3N$ = $NC_9H_5(OH).CO_2.C_2H_5$. Nadeln (aus Benzol und Ligroïn). ...: 87° (E., PF., *A.* 311, 64).

...-8-Oxychinolincarbonsäuremethylester $C_{11}H_8O_5N_2$ = $NC_9H_4(NO_2)(OH)$. ... Beim Nitriren von 8-Oxychinolincarbonsäuremethylester (s. o.) in Eisessig ...; man erhält dabei direct das Acetat (s. u.) (EINHORN, PFYL, *A.* 311, 65). — ...chen (aus Holzgeist oder Alkohol). Schmelzp.: 191°. Sehr leicht löslich in ... und Benzol. — Acetat $C_{11}H_8O_5N_2.C_2H_4O_2$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). ...Exsiccator, schneller bei 100°, die Essigsäure.

Salpetersäure und Schwefelsäure ein, und giesst nach 1 Stunde in W scheidet sich der 8-Nitroester ab, während der isomere 5- (oder 7-) Nitroester dissociirendes Sulfat in Lösung bleibt und aus dem Filtrat durch NH_3 (Cl., M.). — Gelbliche prismatische Säulen. Schmelzp.: 137°. Unlösl schwer löslich in heissem Wasser und Petroleumäther, ziemlich Benzol und Chloroform. Wird von Alkalien schwer verseift. — $(C_{13}H_{12}O_4N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelber krystallinisch sich bei 175°; zersetzt sich bei 195°. Giebt bei 120° das Kryst.

2) * ***2-Methylchinolincarbonsäure(4)*** $NC_9H_5(CH_3).CO_2H$ dation von 2,4-Dimethylchinolin .... (Beyer, ...}; D.R.P. 15 g Isatin (Spl. Bd. II, S. 942), 30 g Aceton, 225 ccm W Natronlauge bei 8 stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade — Krystallwasserhaltige Krystalle aus Wasser. Schmelzp HCl)$_2$.PtCl$_4$ + 2H$_2$O. Schmelzp.: 220°. — *$C_{11}H_9O_2N.HBr$ HBr + H$_2$O Nadeln. *Das Salz *$C_{11}H_9O_2N.HBr$ +* *erhalten werden.* — $(C_{11}H_9O_2N)_2H_2Cr_2O_7$. Orangerothe $C_6H_3O_7N_3$. Grüngelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp

Aethylester $C_{13}H_{13}O_2N = C_{11}H_8NO_2.C_2H_5$. alkoholischen Salzsäure bei gewöhnlicher Temper Prismen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 77°. Aether und Aceton, sehr wenig in Wasser. — $(C_{13}H$ 203° (unter Aufschäumen). — Pikrat. Schmelzp

Amid $C_{11}H_{10}ON_2 = NC_9H_5(CH_3).CO.NH_2$. Rohre bei 100° (Pr., *J. pr.* [2] **56**, 291). — Na löslich in Alkohol, schwer in Aether. — 231—232°.

S. 354, Z. 16 v. o. statt:

11) ***8-Aethylsäurechinolin, Chino*** $C_{11}H_8N_2 = NC_9H_6.CH_2.CN$. *B.* Aus 8- alkoholischer Lösung auf dem Wasserb Krystalle. Schmelzp.: 88°.

3. *Säuren $C_{12}H_{11}O_2N$ (*S. 355—35*

1) * ***2-Propylsäurechinolin***, (*S. 355*). *Darst.* Durch 10-stdg. 40 ccm Eisessig, 70 ccm Jodwasser *B.* **33**, 220).

5) * ***2,6-Dimethylchinolinca*** p-Methylisatinsäure (vgl. Spl. *J. pr.* [2] **56**, 318). — Liefert — $(C_{12}H_{11}O_2N.HCl)_2PtCl_4$ + $Ag.C_{12}H_{10}O_2N$. Sehr wenig l

S. 357, Z. 3

S. 358, Z. 1

10) ***2,3-Dimethylchin*** säure (Spl. Bd. II, S. lischer Lösung (Pfitzinger über 310°. Zerfällt (S. 205).

11) ***2-Methyl-4-***

Verseifen des Aethy Flocken. Schmelzp

Aethylester in eine Lösung 75%iger Essigsä Mischung von Natriumacetat, (aus Methylal Säuren und Alk

[illegible] *4, 5-Dihydropyridincarbonsäure(3), γ-Phe-* [illegible] *nsäure* $C_6H_5.CH\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{———}CO}{C(CO_2H):C(CH_3)}\!>\!NH$. *B.* Beim [illegible] hydro-α-pikolin-β,β'-dicarbonsäure-Diäthylester (S. 221) [illegible] NAGEL, BRUNSWIG, *B.* **35**, 2176). — Weisse Krystalle aus [illegible] Schwer löslich in heissem Ligroïn und kaltem Benzol, [illegible] lich. Liefert beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure [illegible] ure, beim Schmelzen im offenen Gefäss γ-Phenyldihydro- [illegible] N. Leicht löslich in NH_3.

[illegible] *Oxy-4, 5-Dihydropyridincarbonsäure(3)* $C_3H_7.C_6H_4$. [illegible] **Aethylester** $C_{19}H_{23}O_3N = C_{16}H_{18}NO_3(C_2H_5)$. *B.* Beim [illegible] O_4N_2, welche durch Condensation von 1 Mol. Cuminal- [illegible] acetotonsäureester entsteht, (S. 221) mit 20%iger Salzsäure [illegible] säureanhydrid und Natriumacetat (KNOEVENAGEL, BRUNSWIG, [illegible] 182–183°. Leicht löslich in heissem Eisessig und kaltem Alkohol und Benzol, sehr wenig in heissem Ligroïn, unlöslich in Ammoniak und conc. Salzsäure. Verharzt beim Kochen mit [illegible] Beim Erhitzen mit 8%iger Natronlauge erfolgt Lösung und [illegible] vom Schmelzp.: 120° (γ-Isopropyldihydro-α-Pikolon?).

[illegible] *thyl-6-Methopropenylsäure-7-Oxy-3,4-Dihydrochinolin* [illegible] $C(CH_3):CH.CO_2H$ [illegible] $CH\cdot C.OH$. **Lacton, 2,4,4-Trimethyl-3,4-Dihydro-** [illegible] **carin** $C_{16}H_{17}O_2N$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.C(CH_3)_2.C\ CH:C.C(CH_3):CH}{CH_3.C\quad N\text{———}C.CH:C.O\text{———}CO}$. *B.* Bei [illegible] von m-Aminophenol und Acetessigester mittels alkoholischem $ZnCl_2$, [illegible] lacten (v. PECHMANN, SCHWARZ, *B.* **32**, 3702; vgl. v. P., *B.* **32**, 3689). [illegible] 10-stdg. Kochen einer Lösung von 25 g 2,4,4-Trimethyl-7(?)-Oxy- [illegible] S. 168) in 50 g Alkohol mit einer Lösung von 25 g Acetessigester [illegible] alkoholischer $ZnCl_2$-Lösung. (Als Condensationsmittel können auch [illegible] säure oder Natriumalkoholat dienen) (v. P., SCH.). — Schwefelgelbe Blätt- [illegible] 268°. Mit blaugrüner Fluorescenz in heissem Alkohol, $CHCl_3$ und Eis- [illegible] unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien.

[illegible] **des 5,8(?),6²-Tribromderivates** $C_{16}H_{14}O_2NBr_3$ = [illegible] $\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:C.C(CH_3):CBr}{CBr:C.O\text{———}CO}$. *B.* Durch Einwirkung von heisser, alkoholischer [illegible] auf das 5,8(?),6¹,6²-Tetrabromlacton des 2,4,4-Trimethyl-6-Methopropenyl- [illegible] 3,4-Dihydrochinolins (S. 174) (v. P., SCH., *B.* **32**, 3703). — Gelbe Nädelchen [illegible] Schmelzp.: 191° (unter Zersetzung).

[illegible] 6-Dimethyl-4-Phenyl-3-Aceto-1,4-Dihydropyridincarbonsäure(5)

[illegible] $N = C_6H_5.CH\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO.CH_3):C(CH_3)}{C(CO_2H)\quad C(CH_3)}\!>\!NH$.

[illegible] **thylester** $C_{18}H_{21}O_3N = C_{16}H_{16}NO_3(C_2H_5)$. *B.* Aus Benzalacetessigester (Spl. Bd. II, [illegible] und Acetylacetonamin (Hptw. Bd. I, S. 1016–1017) (KNOEVENAGEL, RUSCHHAUPT, [illegible] 1027). Aus Benzalacetylaceton (Spl. Bd. III, S. 217) und β-Aminocrotonsäure- [illegible] Spl. Bd. I, S. 663) (KN., R.). — Gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 167°. [illegible] 210–230°. Unlöslich in CS_2, kaum löslich in Alkohol und Benzol, leicht in [illegible] schwer in Säuren, löslich in Wasser. Wird durch verdünnte Salpetersäure [illegible] rt, von 10%iger Natronlauge nicht angegriffen, von 50%iger Natronlauge zum [illegible] 1-Methyl-3-Phenylcyclohexen(6)-on(5) (Spl. Bd. III, S. 138) verwandelt.

[illegible] Carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_4N$ der Basen $C_nH_{2n-11}N$ (*S. 368–369*).

[illegible] uren $C_{10}H_7O_4N$ (*S. 368*).

[illegible] *368, Z. 3 v. o. muss lauten: „6,7-Dioxyisochinolincarbonsäure(1)* $NC_9H_4(OH)_2.CO_2H$".

von 1,7 g Chinaldin-β-Carbonsäure (S. 213) mit 17 ccm 40%iger Formaldehydlösung auf 100° (KÖNIGS, STOCKHAUSEN, *B.* **34**, 4333). Durch 60-stdg. Erhitzen von 1 g Chinaldin-β-Carbonsäureäthylester (S. 213) mit 10 ccm 40%iger Formaldehydlösung auf 100° (K., ST.). — Nadeln mit 1 H_2O aus Wasser. Schmilzt wasserfrei bei 167—168°. Wird von Salpetersäure zu Acridinsäure (Hptw. Bd. IV, S. 369) oxydirt. — Chlorhydrat. Nadeln (aus wenig Wasser). Schmelzp.: 189—191° (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem Sprit. — $(C_{14}H_{13}O_4N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Rothe Nadeln, Tafeln oder Blättchen (aus stark verdünnter Salzsäure), die sich bei 180° dunkel färben, bei 210—214° sintern und bei 216—217° unter Gasentwickelung schmelzen. — $C_{14}H_{13}O_4N.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus verdünnter Salzsäure), die oberhalb 200° sintern und bei 209—210° unter Gasentwickelung schmelzen. — Pikrat Nadelbüschel (aus wenig Wasser). Schmelzpunkt: 142—143°.

4. *Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_4N$ der Basen $C_nH_{2n-11}N$ (*S. 369—371*).

1. *Säuren $C_{11}H_7O_4N$ (*S. 369—370*).

2) ***Chinolindicarbonsäure(2,4)*** $NC_9H_5(CO_2H)_2$ (*S. 369*). *B.* Sehr glatt aus Isatinsäure (Spl. Bd. II, S. 942) und Brenztraubensäure (Spl. Bd. I, S. 235—236) in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (PFITZINGER, *J. pr.* [2] **56**, 308). — Verbindet sich nicht mit Mineralsäuren. Spaltet sich bei vorsichtigem Erhitzen in CO_2 und Cinchoninsäure (S. 212). — $K_2.C_{11}H_5O_4N + 2^1/_2 H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol.

2. *Säuren $C_{12}H_9O_4N$ (*S. 370*).

2) ***2-Methylchinolindicarbonsäure(3,4)*** $NC_9H_4(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Aus Isatinsäure (Spl. Bd. II, S. 942) und Acetessigester in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (PFITZINGER, *J. pr.* [2] **56**, 316). Aus der α-Methyl-β-Cyancinchoninsäure (s. u.) durch Verseifung mittels conc. Natronlauge (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **67**, 506). — Farblose Nädelchen mit 1 H_2O aus Wasser. Schmelzp.: 236—237° (P.); 238—239° (v. W.). Sehr wenig löslich in Wasser. — $Ag_2.C_{12}H_7O_4N$. Schwer löslich in Wasser.

3-Nitril, α-Methyl-β-Cyancinchoninsäure $C_{12}H_8O_2N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}C(CO_2H):C.CN\\N\text{=====}C.CH_3\end{matrix}$.
B. Aus Isatinsäure (Spl. Bd. II, S. 942), die bei der Aufspaltung von 9 g Isatin mit 2,5 g NaOH in 150 ccm Wasser entsteht, und Diacetonitril (Spl. Bd. I, S. 802) bei 4—5-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade (v. W., *J. pr.* [2] **67**, 504). — Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmilzt bei 238° unter Zersetzung und Bildung von 2-Methylchinolincarbonsäure(3) Nitril (S. 213). Ziemlich beständig gegen conc. Salzsäure, wird durch dieselbe erst beim Erhitzen auf 250° zu Chinaldin (S. 196) abgebaut. Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk neben NH_3 Chinaldin. $(C_{12}H_8O_2N_2.HCl)_2PtCl_4$. Braune Prismen, mit Wasser dissociirend.

3) ***Chinaldindicarbonsäure*** $C_6H_4<\{C_3H(CO_2H)(CH_2.CO_2H)N$ (?). *B.* Bei der Condensation von Isatinsäure (Spl. Bd. II, S. 942) mit Acetondicarbonsäure (Spl. Bd. I, S. 374) in alkalischer Lösung (ENGELHARD, *J. pr.* [2] **57**, 476). — Schwach gelb gefärbte Nädelchen mit 1 H_2O. Schmelzp.: 228—229°. Zwischen 140—150° theilweise unter Zersetzung sublimirend. — $Ag_2.C_{12}H_7O_4N$. Weisser Niederschlag.

3. *Säuren $C_{13}H_{11}O_4N$ (*S. 370*).

2) ***2-Methyl-3-Aethylsäurechinolincarbonsäure(4)*** $NC_9H_4(CH_3)(CH_2.CO_2H)(CO_2H)$. *B.* Durch Condensation von Lävulinsäure (Spl. Bd. I, S. 241) mit Isatinsäure (Spl. Bd. II, S. 942) (ENGELHARD, *J. pr.* [2] **57**, 473). — Gelblich gefärbte Blättchen, gegen 280° sich zersetzend Mit Natronkalk destillirt, liefert sie das 2,3-Dimethylchinolin (S. 205—206). — $Ag_2.C_{13}H_9O_4N$.

3) ***2,6-Dimethylchinolindicarbonsäure(3,4)*** $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}C(CO_2H):C.CO_2H\\N\text{=====}C.CH_3\end{matrix}$. *B.* Durch Condensation der p-Methylisatinsäure (vgl. Spl. Bd. II, S. 960) mit Acetessigester (ENGELHARD, *J. pr.* [2] **57**, 483). — Nädelchen Schmelzp.: 233—234°. — $Ag_2.C_{13}H_9O_4N + H_2O$.

4) ***3-Phenylpyrrol-4-Carbonsäure-5-Essigsäure*** $\begin{matrix}HO_2C.C\text{——}C.C_6H_5\\HO_2C.CH_2.C.NH.CH\end{matrix}$.
Dimethylester $C_{15}H_{15}O_4N = C_{13}H_9NC_4(CH_3)_2$. *B.* Durch 1-stdg. Erwärmen von 17,4 g

Acetondicarbonsäureester (Spl. Bd. I, S. 375), 17,1 g 1^2-Aminoacetophenon-Chlorhy (Hptw. Bd. III, S. 125) und 14 g Natriumacetat in 100 g 75°/₀iger Essigsäure (K LANOE, *B.* 35, 3004). — Krystalle aus Methylalkohol. Schmelzp.: 126°. Ziemlich löslich in Alkoholen, Aether und Ligroin.

5. *4-Phenyldihydrolutidindicarbonsäure(3,5) $C_{15}H_{15}O_4N$ =

$C_6H_5.CH<^{C(CO_2H):C(CH_3)}_{C(CO_2H):C(CH_3)}>NH$ (*S. 370—371*).

*****Diäthylester** $C_{19}H_{23}O_4N = C_{15}H_{13}NO_4(C_2H_5)_2$ (*S. 370*). *B.* Aus Hydrobenz (Spl. Bd. III, S 17), Acetessigester und β-Aminocrotonsäureester (Spl. Bd. I, S. 663— (KNOEVENAGEL, *B.* 31, 742). Aus Benzaldehyd und β-Aminocrotonsäureester (K.). Benzaldehyd, β-Aminocrotonsäureester und Acetessigester (K.). Aus Benzalacetessig (Spl. Bd. II, S. 955), Acetessigester und NH_3 (K.). Aus Benzalacetessigester und β-A crotonsäureester (K.) — Liefert bei der trockenen Destillation CO_2, C_2H_4, H, C_2H_6, C_6H_6, CO, C_6H_6, Phenyllutidinmonocarbonsäureester (Hptw. Bd. IV, S. 383) und Lu dicarbonsäureester (S. 126) (GUARESCHI, GRANDE, *C.* 1899 II, 440).

Dinitril, Dihydro-4-Phenyl-2,6-Dimethyl-3,5-Dicyanpyridin $C_{15}H_{13}N_3$ = (

$CH<^{C(CN):C(CH_3)}_{C(CN):C(CH_3)}>NH$. *B.* Man löst 1 Mol.-Gew. Diacetonitril (1 Thl.) (Spl. Bd. I, S. 80 (4 Thln.) Eisessig, giebt 1½ Mol.-Gew. Benzaldehyd, dann allmählich etwas über 1 Gew. rauchende Salzsäure hinzu und lässt einige Tage stehen (E. v. MEYER, *J. pr.* 52, 101). Aus Benzylidenbisaminocrotonsäurenitril (Spl. Bd. II, S. 1176) beim K mit conc. Salzsäure oder mit Essigsäureanhydrid (MOHR, *J pr.* [2] 56, 127). — W krystallinisches Pulver aus Alkohol. Schmelzp.: 204—206°. Unlöslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol und heissem Eisessig, schwer in verdünnter Salzsäure Schwefelsäure. Conc. Salzsäure und Natronlauge lösen in der Hitze unter Gelbfärb beim Erkalten fällt die Substanz unverändert aus.

4-p-Chlorphenyldihydrolutidindicarbonsäurediäthylester $C_{19}H_{22}O_4NCl$ = $C_{15}H_{12}ClNO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus p-Chlorbenzaldehyd, Acetessigester und conc. alkohol Ammoniak als Oel, das erstarrt beim Impfen mit dem krystallinischen aus p-Chlorb aldehyd, Acetessigester und Aminocrotonsäureester gewonnenen Ester (v. WALTHER, R *J. pr.* [2] 65, 267). — Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 147°. Ziemlich schwer löslich organischen Mitteln, unlöslich in Wasser.

*****4-m-Nitrophenyldihydrolutidindicarbonsäurediäthylester** $C_{19}H_{22}O_6N_2$ = $C_{15}H_{12}N_2O_6(C_2H_5)_2$ (*S. 371, Z. 3 v. o.*). [*B.* .... (LEPETIT, *B.* 20, 1338;] Höchster F D.R.P. 42295; *Frdl.* I, 195).

*****Diphenyldihydrolutidindicarbonsäure** $C_{21}H_{19}O_4N$ =

$C_6H_5.CH<^{C(CO_2H):C(CH_3)}_{C(CO_2H):C(CH_3)}>N.C_6H_5$ (*S. 371*). *B.* Der Diäthylester entsteht durch tane Umwandlung von Benzalanilinacetessigester bei längerem Aufbewahren desselbe feuchten rohen Zustande (SCHIFF, *B.* 31, 604 Anm.; BERTINI, *G.* 29 II, 33).

6. *Säuren $C_{16}H_{17}O_4N$ (*S. 371*).

2) ***2,6-Dimethyl-4-p-Tolyldihydropyridindicarbonsäure(3,5)***

$CH_3.C_6H_4.CH<^{C(CO_2H):C(CH_3)}_{C(CO_2H):C(CH_3)}>NH$. **Diäthylester** $C_{20}H_{25}O_4N = C_{16}H_{15}NO_4(C_2$

B. Durch 1—1½-stdg. Erwärmen von 4,3 g β-Aminocrotonsäureester mit einer Lö von 7,7 g p-Methylbenzalacetessigester in wenig absolutem Alkohol (FLÜRSCHEIM, *B.* 789). Durch Einleiten von Ammoniak in eine absolut alkoholische Lösung des p-Me benzalbisacetessigesters (FL.). — Farblose Masse aus Alkohol. Schmelzp.: 138°. Sehr löslich.

4a. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-15}NO_4$ der Basen $C_nH_{2n-11}N$.

1. Furfuryllutidindicarbonsäure $C_{13}H_{13}O_5N$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 370.*

2. 2-Methyl-4-Phenyl-6-Oxydihydropyridindicarbonsäure(3,5), γ-Phe α'-Oxy-Dihydro-α-pikolin-β,β'-dicarbonsäure $C_{14}H_{13}O_5N$ =

$C_6H_5.CH<^{CH(CO_2H).C(OH)}_{C(CO_2H):C(CH_3)}>N$.

Diäthylester $C_{18}H_{21}O_5N = C_{14}H_{11}NO_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aequimolekulare Mengen Benzal-...säureester und β-Aminocrotonsäureester werden unter 40 mm Druck auf 130°, später ...150° erhitzt (KNOEVENAGEL, FRIES, *B.* **31**, 763). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 149,5—150°. Fast unlöslich in Aether und Ligroïn, löslich in Benzol und Eisessig, ...lich leicht löslich in Chloroform. Wird durch Erhitzen mit Salzsäure in β-Phenyl-...etylbuttersäure übergeführt. Liefert beim Kochen mit 8%iger Natronlauge γ-Phenyl-...dro-α-Pikolon-β-Carbonsäure (S. 217) (K., BRUNSWIG, *B.* **35**, 2176).

Verbindung $C_{23}H_{28}O_6N_2$, wahrscheinlich: $C_6H_5.CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CO.NH.C(CH_3):CH.CO_2.C_2H_5)\text{———}CO}{C(CO_2.C_2H_5):C(CH_3)}{>}NH$. *B.* ...s Benzalmalonester und β-Aminocrotonester bei 40 mm Druck und 150—170° (K., F., ... **31**, 765). Aus 2-Methyl-4-Phenyl-6-Oxydihydropyridindicarbonsäureester (s. o.) und ...Aminocrotonsäureester (K., F.). — Schmelzp.: 179—180°. Wird durch siedende Salz-...säure zu β-Phenyl-γ-Acetylbuttersäure gespalten. Liefert beim Erhitzen mit 20%iger ...zsäure auf 100° stickstoffhaltige, in heissem 8%igen Alkali leicht lösliche Krystalle ...n Schmelzp.: 217—219° (K., B., *B.* **35**, 2175).

3. Säuren $C_{15}H_{15}O_5N$.

1) *2,6-Dimethyl-4-o-Oxyphenyldihydropyridindicarbonsäure(3,5)* $HO.C_6H_4.CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2H):C(CH_3)}{C(CO_2H):C(CH_3)}{>}NH$. **Dinitril** $C_{15}H_{13}ON_3 = $ (o-HO-C_6H_4)$-CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CN):C(CH_3)}{C(CN):C(CH_3)}{>}NH$. *B.* Entsteht aus Salicylaldehyd und Diacetonitril beim Kochen in Eisessiglösung (MOHR, *J. pr.* [2] **56**, 138). — Farblose mikroskopische Prismen aus Alkohol. Färbt sich bei 230—240° gelb und zersetzt sich bei 265—270°. Unlöslich in Wasser, Eisessig, wässerigem Ammoniak und verdünnter Schwefelsäure, schwer löslich in kaltem Alkohol und kaltem Methylalkohol.

2) *2,6-Dimethyl-4-p-Oxyphenyldihydropyridindicarbonsäure(3,5)* $HO.C_6H_4.CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2H):C(CH_3)}{C(CO_2H):C(CH_3)}{>}NH$. **Methyläther des Dinitrils** $C_{16}H_{15}ON_3 = CH_3O.C_6H_4.CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CN):C(CH_3)}{C(CN):C(CH_3)}{>}NH$. *B.* Aus p-Methoxybenzylidenbisaminocrotonsäurenitril beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (MOHR, *J. pr.* [2] **56**, 132). — Schneeweisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 215—216°. Schwer löslich in Aether und Benzol, etwas löslich in Chloroform.

4. 2-Methyl-4-Cumyl-6-Oxydihydropyridindicarbonsäure(3,5) $C_{17}H_{19}O_5N = C_3H_7.C_6H_4.CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CO_2H).C(OH)}{C(CO_2H):C(CH_3)}{>}N$.

Verbindung $C_{26}H_{34}O_6N_2 = C_3H_7.C_6H_4.CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CO.NH.C(CH_3):CH.CO_2.C_2H_5)\text{———}CO}{C(CO_2.C_2H_5):C(CH_3)}{>}NH$ (?). *B.* Aus 1 Mol. Cuminalmalonester und 2 Mol. β-Aminocrotonester bei 140—155° unter stark vermindertem Druck (KNOEVENAGEL, BRUNSWIG, *B.* **35**, 2173 u. Anm.). — Weisse Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 172°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Aceton, Eisessig und Benzol, löslich in heissem Alkohol, fast unlöslich in heissem Aether und Ligroïn, unlöslich in kalten Alkalien und Ammoniak. Beständig gegen kalte conc. Salzsäure, unbeständig gegen warme, 20%ige Natronlauge. Liefert beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure auf 110—120° oder mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 2-Methyl-4-Cumyl-6-Oxy-4,5-Dihydropyridincarbonsäure(3)-Aethylester (S. 217).

4b. Dicarbonsäure $C_nH_{2n-15}O_7N$ der Basen $C_nH_{2n-11}N$.

4-Furyl-2,6-Dioxypyridindicarbonsäure(3,5) $C_{11}H_7O_7N = C_4H_3O.C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2H).C(OH)}{C(CO_2H):C(OH)}{>}N$ bezw. $C_4H_3O.C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2H)\text{——}CO}{CH(CO_2H).C(OH)}{>}N$.

Dinitril $C_{11}H_5O_3N_3 = C_9H_5O_3N(CN)_2$. *B.* 12 ccm Furfurol (Spl. Bd. III, S. 517) und 24 ccm Cyanessigester (Spl. Bd. I, S. 677) werden mit 60 ccm Ammoniak versetzt

[illegible] aus Alkohol + Benzol). Schmelzp.: 213—215°. Sehr wenig

[illegible] $\dots{}_{13}ON$.

[illegible]*yl-3-Aceto-5-Phenylpyrrol* $\begin{matrix} CH_3.CO.C \text{——} CH \\ CH_3.C.NH.C.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch 5-stdg. [illegible] 3-Phenacylpentandion(2,4) (Spl. Bd. III, S. 242) mit einer gesättigten alko[illegible] Ammoniaklösung im Rohre auf 150° (MARCH, *C. r.* **134**, 844). — Farblose Nadeln. [illegible] 177—178°. Löslich in siedendem Alkohol.

. *2-Methyl-3-Aceto-4-Phenylpyrrol* $(C_6H_5)(CH_3.CO)(CH_3)C_4H>NH$. *B.* Durch Eintragen von 20 g Zinkstaub zur Lösung von 10 g Acetylaceton (Spl. Bd. I, S. 530) und 14,9 g 1^2-Isonitrosoacetophenon (Spl. Bd. III, S. 93) in 75 g 70%iger Essigsäure (KNORR, LANGE, *B.* **35**, 3004). — *Darst.* Durch 1-stdg. Erwärmen von 10 g Acetylaceton, 17,1 g 1^2-Aminoacetophenon-Chlorhydrat (Hptw. Bd. III, S. 125) und 14 g Natriumacetat in 100 g 70%iger Essigsäure (K., L.). — Krystalle aus Methylalkohol. Schmelzp.: 151°. Leicht löslich in Aether, Alkoholen, Ligroïn und Eisessig.

7. *Ketone $C_{16}H_{11}ON$ bezw. Oxyderivate derselben (*S. 375*).

2) ***1-Benzoylisochinolin*** $C_6H_4<\begin{matrix} CH \text{———} CH \\ C(CO.C_6H_5):N \end{matrix}$. **Tetramethoxyderivat** *s. Papaveraldin Hptw. Bd. IV, S. 442 u. Spl. Bd. IV, S. 263.*

3) ***3-Benzoylisochinolin*** $C_6H_4<\begin{matrix} CH:C.CO.C_6H_5 \\ CH:N \end{matrix}$. **1,4-Dioxyderivat, 4-Oxy-3-Benzoylisocarbostyril** $C_{16}H_{11}O_3N = C_6H_4<\begin{matrix} C(OH):C.CO.C_6H_5 \\ CO \text{——} NH \end{matrix}$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von Phenacylphtalimid (Spl. Bd. III, S. 97) mit Natriummethylatlösung (GABRIEL, COLMAN, *B.* **33**, 2633). — Gelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 196—198°. Wird von Jodwasserstoffsäure + rothem Phosphor bei 170° in Isocarbostyril (S. 194) und Benzoësäure gespalten.

7a. 2,6-Dimethyl-3,5-Diaceto-4-Phenyldihydropyridin, β,β'-Diaceto-γ-Phenyldihydrolutidin $C_{17}H_{19}O_2N$ =

$$\begin{matrix} CH_3.CO.C & \text{—} & C.CH_3 \\ C_6H_5.CH & & NH \\ CH_3.CO.C & \text{—} & C.CH_3 \end{matrix}$$

B. Aus Acetylacetonamin (Hptw. Bd. I, S. 1016—1017) und Benzalacetylaceton (Spl. Bd. III, S. 217) (KNOEVENAGEL, RUSCHHAUPT, *B.* **31**, 1026). — Gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt: 180°. Kp_{25}: 225—235°. Löslich in Chloroform und Alkohol, schwer löslich in Benzol und Aether. Wird durch verdünnte Salpetersäure oder salpetrige Säure dehydrirt. Beständig gegen siedende, 10%ige Natronlauge, bildet mit 50%iger, siedender Natronlauge geringe Mengen von 1-Methyl-3-Phenylcyclohexen(6)-on(5) (Spl. Bd. III, S. 138).

8. *Ketone $C_{17}H_{13}ON$ (*S. 376*).

S. 375, Z. 20 v. u. muss die Structurformel lauten: $C_6H_4<\begin{matrix} C(CO.CH:CH.C_6H_5) \\ \| \\ CH \\ | \\ NH \end{matrix}$ (Benzolring mit $C.CO.CH:CH.C_6H_5$, CH, NH).

4) ***3-Benzoyl-4-Methylchinolin*** $NC_9H_5(CH_3).CO.C_6H_5$. **2-Oxyderivat, α-Oxy-β-Benzoyl-γ-Methylchinolin** $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_4<\begin{matrix} C(CH_3):C.CO.C_6H_5 \\ NH \text{——} CO \end{matrix}$. *B.* Durch ½-stdg. Erhitzen von o-Aminoacetophenon (7 g) (Spl. Bd. III, S. 94) und Benzoylessigester (10 g) (Spl. Bd. II, S. 958) auf 200° (CAMPS, *Ar.* **240**, 136). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 264°. Sehr wenig löslich in Benzol und Aether, löslich in heissem Alkohol und siedendem Eisessig. — Giebt mit siedender Natronlauge ein Natriumsalz (gelbliche Täfelchen).

5) ***2-Phenyl-3-Benzoylpyrrol*** $\begin{matrix} C_6H_5.CH \; N:CH \\ C_6H_5.CO.C \text{——} CH \end{matrix}$. **3-Benzoyl-1,2-Diphenyl-4-Oxypyrrolon(5)** $C_{23}H_{17}O_3N = \begin{matrix} C_6H_5.CH.N(C_6H_5).CO \\ C_6H_5.CO.C \text{————} C.OH \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Acetophenonoxalester (Spl. Bd. II, S. 1074) und Benzylidenanilin (Spl.

(GUARESCHI, C. 1899 II, 118). — Nadeln mit $3H_2O$. Löslich in warmem W wasserfrei bei 260—265° (unter Zersetzung). Die wässerige Lösung Eigenschaften. — $(NH_4)C_{11}H_9O_2N_3$. Nadeln. Leicht löslich in siedem kaltem Wasser (1:550). — $Cu.C_{11}H_7O_2N_3$. Gelbgrüne Nadeln. — Cu $Cu(C_{11}H_8O_2N_3)_2 + Cu.C_{11}H_7O_2N_3 + 6NH_3 + H_2O$. Graublaue Nadel Wasser. Färbt sich beim Erhitzen über 100° grün.

6. *Aldehyde der Chinolincarbonsäuren (S. 371

1. *Aldehyde $C_{10}H_7ON = NC_9H_6.CHO$ (S. 371).

1) * ***2-Methylalchinolin, Chinolinaldehyd(2)*** (S. 371). Oxi $NC_9H_6.CH:N.OH$. B. Aus o-Aminobenzaldehyd und Isonitrosoaceto Lösung (PFITZINGER, J. pr. [2] 66, 264). — Nadeln. Schmelzp.: 189°. Läs und dann in α-Cyanchinolin (Schmelzp.: 93°) überführen.

2) ***4-Methylalchinolin.*** 8-Nitroderivat $C_{10}H_6O_3N_2 = NC_9H_5(NO$ erhitzt $4^1,4^1$-Dibrom-8-Nitrolepidin (S. 201) mit Bleiacetat und Eisessig nitrat und 60%iger Essigsäure (KÖNIGS, B. 31, 2369). — Gelbliches K Benzol-Ligroïn. Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Chloroform und B Alkohol und Ligroïn.

3) ***8-Methylalchinolin, o-Chinolinaldehyd.*** B. Das Nitra Kochen von 8-Jodomethylchinolin (S. 203) mit Salpetersäure (D: 1,25—1 dämpfe mehr entweichen (HOWITZ, B. 35, 1274). Ausbeute: 80—90% Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 94—95°. Leicht löslich in und siedendem Wasser. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. — $(C_{10}$ Röthlichgelbe Krystalle (aus alkoholischer Salzsäure).

2. *Aldehyde $C_{11}H_9ON$ (S. 372—373).

1) * ***2-Aethylalchinolin, 2-Chinolylacetaldehyd*** $NC_9H_6.CH_2.C$ .... (EINHORN, ... 19, 908;) vgl. auch Höchster Farbw., D.R.P. 3696

7. *Ketone der Chinolincarbonsäuren u. s. w. (

3. *Ketone $C_{11}H_9ON$ bezw. Oxyderivate derselben (S. 373).

2) ***3-Acetoisochinolin*** $NC_9H_6.CO.CH_3$. 4-Oxy-3-Acetoisocar

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO-HN\\ C(OH):C.CO.CH_3\end{matrix}$$

. B. Durch 2-stdg. Kochen von Acetonyl methylatlösung (GABRIEL, COLMAN, B. 33, 2631). — Nadeln (aus 50 sich von 230° ab dunkel färben und bei 270° schmelzen. Leicht l löslich in Alkohol. Geht durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure 170° in Isocarbostyril (S. 194) über.

4. *Ketone $C_{12}H_{11}ON$ (S. 373—374).

3) ***α-Acetonylchinolin*** $NC_9H_6.CH_2.CO.CH_3$ s. Hptw. Bd. II.

4) ***4-Methyl-3-Acetochinolin*** $NC_9H_5(CH_3).CO.CH_3$. 2-O $NC_9H_4(OH)(CO.CH_3)(CH_3)$. B. Durch kurzes Sieden gleicher und Acetessigester (CAMPS, Ar. 240, 140). — Nadeln. Schm in heisser verdünnter Salzsäure, ziemlich in heisser Natronlau

5) ***2-Phenyl-3-Acetopyrrol*** $\begin{matrix}C_6H_5.C.NH.CH\\ CH_3.CO.C——CH\end{matrix}$ bezw. C[illegible]

1,2-Diphenyl-4-Oxypyrrolon(5) $C_{18}H_{15}O_2N$ = $\begin{matrix}C_6H_5.N\\ CH_3.C\end{matrix}$

Erhitzen äquimolekularer Mengen Acetonoxalsäureester und bade (SCHIFF, GIGLI, B. 31, 1307). — Nadeln aus Amyl (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich. Wird in Benzo Lösung blutroth gefärbt.

Oxim $C_{18}H_{16}O_2N_2 = C_{18}H_{15}NO_2(:N.OH)$. B. Durch oxypyrrolon (s. o.) mit überschüssigem, freiem Hydroxylam

Derivate von Phenylpyridinen unbekannter Stellung. **Pyridylmonooxydichlorchinon** $NC_5H_4.C_6Cl_2O_2.OH$ *und Derivate s. S. 87–88.*

3. *Basen $C_{12}H_{11}N$ *(S. 377–378).*

4) ***2-Benzylpyridin*** $NC_5H_4.CH_2.C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 30 g Benzyljodid oder 15 g Benzylchlorid mit 12 g Pyridin in zugeschmolzenen Rohren auf 250–270° und Zersetzung des Reactionsproducts mit Alkali; daneben entstehen 4-Benzylpyridin (s. u.) und andere Producte. Ausbeute an den beiden Benzylpyridinen 40 % (TSCHITSCHIBABIN, *B.* 33, 249; *C.* **1901** II, 127). — Flüssig. Kp_{743}: 276°. D_0^0: 1,0670. D_0^{20}: 1,0536. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Der Geruch ist citronenähnlich — $(C_{12}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$. In heissem Wasser lösliches, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver vom Schmelzp.: 183°. — Pikrat $C_{12}H_{11}N.C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in heissem Aceton, heissem Alkohol, heissem Essigester und heissem Benzol, schwer in kaltem Alkohol, Benzol und Essigester.

5) ***4-Benzylpyridin*** $NC_5H_4.CH_2.C_6H_5$. *B.* Vgl. oben 2-Benzylpyridin (TSCHITSCHIBABIN, *B.* 33, 249; *C.* **1901** II, 127). — Flüssig. Kp_{743}: 287°. D_0^0: 1,0756. D_0^{20}: 1,0614. — $(C_{12}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 207°. Weniger in Wasser löslich als das Chloroplatinat der 2-Verbindung (s. o.). — Pikrat. Nädelchen. Schmelzpunkt. 136–138°.

6) ***2-Methyl-4-Phenylpyridin*** $NC_5H_3(CH_3).C_6H_5$. **6-Oxyderivat, Methylphenylpyridon** $C_{12}H_{11}ON = C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup CH.C.OH \\ \diagdown CH:C.CH_3\end{matrix}\!\!>N$. *B.* Durch Erhitzen von 6-Oxy-2-Methyl-4-Phenylpyridincarbonsäure(3) (S. 229) (RUHEMANN, *Soc.* 75, 418). — Nadeln. Schmelzp.: 207–208°. Leicht löslich in Alkohol. Löst sich in Säuren und Alkalien. — $(C_{12}H_{11}ON.HCl)_2PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln.

Methylirtes Pseudostyril des Phenylpikolins $C_{13}H_{13}ON = \begin{matrix} CH.C(C_6H_5):CH \\ CH_3.C—N(CH_3)—CO \end{matrix}$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 383 u. Spl. Bd. IV, S. 229.*

7) ***Dihydro-β,β-Naphtindol*** $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.C.NH \\ CH_2.C.CH\end{matrix}>CH$. **N-Aethyl-Oxynaphtindolchinon** $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_4<\begin{matrix}CO.C.N(C_2H_5) \\ CO.C——CH\end{matrix}>C.OH$ *s. Spl. Bd. II, S. 1089.*

4. *Basen $C_{13}H_{13}N$ *(S. 378–379).*

S. 378, Z. 19 v. o. statt: „A. ***243****, 474" lies: „G.* ***17****, 472".*

5) ****2-Phenäthylpyridin, Dihydrostilbazol*** $NC_5H_4.CH_2.CH_2.C_6H_5$ *(S. 378).* Nitrodibromdihydrostilbazol, **Bz-Nitrostilbazoldibromid** $C_{13}H_{10}O_2N_2Br_2 = NC_5H_4.CHBr.CHBr.C_6H_4.NO_2$. a) o-Nitroverbindung. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 167° bis 168° (FEIST, *B.* **34**, 465; *Ar.* **240**, 256).

b) m-Nitroverbindung *s. Hptw. Bd. IV, S. 395, Z. 30–32 v. o. und Spl. Bd. IV, S. 235.*

c) p-Nitroverbindung. *B.* Durch Bromiren von p-Nitrostilbazol (S. 236) in Chloroformlösung (F., *B.* **34**, 466; *Ar.* **240**, 251) — Hellgelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 173°.

2^1-Oxy-2-Phenäthylpyridin, Phenyl-α-Pikolylalkin $C_{13}H_{13}ON = C_6H_5.CH(OH).CH_2.C_5H_4N$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von 6 g Benzaldehyd, 4 g α-Pikolin und 3 g Wasser auf 150–160° (E. ROTH, *B.* **33**, 3478; BACH, *B.* **34**, 2233). — Blättchen (aus Alkohol und Wasser). Schmelzp.: 96–97°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Chloroform und heissem Ligroïn. Liefert mit Natrium + Alkohol ein Gemisch von Basen, welches α-Stilbazolin, sowie kleine Mengen α-Pikolin und α-Stilbazol (S. 235) enthält (B., *B.* **34**, 2233). — $(C_{13}H_{13}ON.HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$. Goldgelb. Schmelzp.: 194°. — Goldsalz. Schmelzp.: 131–132°. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Schmelzp.: 162°. — d-Tartrat $C_{13}H_{13}ON.C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Nädelchen aus Wasser, die bei 150° noch nicht wasserfrei werden und bei 171° schmelzen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (B.).

Nitrophenyl-α-Pikolylalkin $C_{13}H_{12}O_3N_2 = NO_2.C_6H_4.CH(OH).CH_2.C_5H_4N$. a) o-Nitroverbindung. *B.* Durch 7–8-stdg. Erhitzen von 6 g o-Nitrobenzaldehyd, 6 g α-Pikolin und 3 g Wasser auf 137–140° (R., *B.* **33**, 3476). Durch Zufügen eis-

gekühlter, rauchender Salpetersäure zu Phenyl-α-Pikolylalkin (S. 225) bis zur Lösung (
B 34, 2235). — Krystalle (aus Alkohol + Wasser). Schmelzp.: 137—138°. Fast unlösli
in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol. — $C_{13}H_{12}O_3N_2.HAuCl_4$. Prisme
Schmelzp.: 155°. — $(C_{13}H_{12}O_3N_2.HCl)_2PtCl_4$. Schmelzp.: 212°. — Ferrocyandoppe
salz $(C_{13}H_{12}O_3N_2)_4H_4Fe(CN)_6$. Hellgrün. Schmelzp.: 148° (unter Zersetzung). — Pikr
Schmelzp.: 161°.

Acetyl-o-Nitrophenyl-α-Pikolylalkin $C_{15}H_{14}O_4N_2 = NO_2.C_6H_4.CH(O.CO.CH_3).C$
C_5H_4N. *B.* Durch Einwirkung von Eisessig + conc. Schwefelsäure auf das Alkin (S. 2
(K., *B.* **33**, 3477). — Schmelzp.: 82°.

b) p-Nitroverbindung. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von 6 g p-Nitrobenzaldeh
mit 5 g α-Pikolin und 6 g Wasser auf 135—140° (Knick, *B.* **35**, 1162). — Hellgel
Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 165°. Sehr leicht löslich in Chlo
form und heissem Alkohol, fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Aether und Ligroïn. —
$C_{13}H_{12}O_3N_2.HCl$. Gelbe Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 215°. — $C_{13}H_{12}O_3N_2.H$
$HgCl_2$. Gelbe Nadeln aus Wasser. Sintert bei 128°. Schwärzt und zersetzt sich b
169°. — $2C_{13}H_{12}O_3N_2.H_2PtCl_6$. Rothgelbe Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 203° (un
Zersetzung). — $C_{13}H_{12}O_3N_2.HAuCl_4$. Amorpher Niederschlag. Schmelzp.: 105°. — Pikr
$C_{13}H_{12}O_3N_2.C_6H_3O_7N_3$. Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 182°.

Benzoyl-p-Nitrophenyl-α-Pikolylalkin $C_{20}H_{16}O_4N_2 = NO_2.C_6H_4.CH(O.CO.C_6H$
$CH_2.C_5H_4N$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 192—193° (Kn., *B.* **35**, 1163) —
$2C_{20}H_{16}O_4N_2.H_2PtCl_6$. Amorpher Niederschlag. Zersetzt sich bei 229°.

1-Phenyl-2-α-Pyridyläthandiol (Hydrobenzazoïn) $C_{13}H_{13}O_2N = C_6H_5.CH(OH$
$CH(OH).C_5H_4N$. *B.* Durch 6—8-stdg. Kochen von 30 g o-Stilbazolbromid (Hptw. Bd. I
S. 395) mit 21 g frisch gefälltem Ag_2O und 400 ccm Wasser, Eindampfen des Filtrats u
mehrmaliges Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkohol, dann aus Wasser (Ladenbur
Krönes, *B.* **36**, 120). — Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 144—145°. Leicht löslich i
Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser. — $C_{13}H_{13}O_2N.HCl + 2H_2O$. Nädelche
Schmelzp.: 186—187°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{13}H_{13}O_2N.HCl)_2PtC$
Röthliche Krystalle. Schmelzp.: 156—157°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkoh
— Pikrat $C_{13}H_{13}O_2N.C_6H_3O_7N_3$. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 171—172°. Lei
löslich in Alkohol, CS_2 und Aceton, schwerer in Aether und Benzol.

Diacetat $C_{17}H_{17}O_4N = C_6H_5.CH(O.CO.CH_3).CH(O.CO.CH_3).C_5H_4N$. *B.* Durch 4—5-st
Kochen von 10 g o-Stilbazolbromid (Hptw. Bd. IV, S. 395) mit 10 g Silberacetat und we
Eisessig (L., Kr., *B.* **36**, 121). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 36—37°.

Dibenzoat $C_{27}H_{21}O_4N = C_6H_5.CH(O.CO.C_6H_5).CH(O.CO.C_6H_5).C_5H_4N$. Nadeln a
Alkohol. Schmelzp.: 88—89° (L., Kr., *B.* **36**, 121). — $C_{27}H_{21}O_4N.HCl + H_2O$. Blättch
(aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 119—120°.

Methylenäther des m,p-Dioxyphenyldibromäthyl-Pyridins s. „**Piperon**
pikolinbromid", *Hptw. Bd. IV, S. 379.*

4) ***Tetrahydro-α-Naphtochinolin*** $C_{10}H_6<^{CH_2.CH_2}_{NH.CH_2}$ (*S. 378*). Brechungsvermög
Pellini, Loi, *G.* **32** II, 200.

5) ***Tetrahydro-β-Naphtochinolin*** $C_{10}H_6<^{CH_2.CH_2}_{NH.CH_2}$ (*S. 379*). Brechungsvermög
Pellini, Loi, *G.* **32** II, 201.

8) ***β,γ-Methylcyclotrimethylen-Chinolin*** (siehe Formel I). Oxyderivat, β,γ-Methylcyclotrimethylencarbostyril $C_{13}H_{13}ON$ (siehe Formel II). *B.* Aus dem Anilid der 1-Methyl-4-Anilinocyclopenten(3)-Carbonsäure(3)
durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure (Dieckmann, *A.* **317**, 92). — Krystallinis
Flocken (aus Alkohol + Wasser). Schmelzp.: 258°. Leicht löslich in Alkohol u
Benzol, sehr wenig in Aether. — Chlorhydrat. Nädelchen. Zersetzt
sich an der Luft unter Abspaltung von HCl.

Formel I.

CH_2, CH_2 $>CH.CH_3$; N

Formel II.

$C—CH_2$ $>CH.C$; $C.CH_2$; C_6H_4; CO; NH

9) ***3,4-Dimethyl-2-Phenylpyridin*** $NC_5H_2(CH_3)_2.C_6H_5$. **6-Oxyderivat**, Phenyldimethylpyridon $C_{13}H_{13}ON$ —
B. Aus β,γ-Dimethyl-γ-Benzoylcrotonsäure (Spl. Bd. II, S. 987), Ammoniumacetat und Eisessig (Bossi, *G.* **29** I, 11). — Rhomboëder aus Benzol.
Schmelzp.: 166°.

C.C; $CH_3.C$; $C_6H_5.C$; NH

'-6-*Phenylpyridin*, α,β'-*Dimethyl-α'-Phenylpyridin*

[illegible] rch trockene Destillation von Methocinnamylidenacetoxim (Spl.

[illegible] 10LTZ, *B.* **32**, 1937). — Gelbliches Oel. Kp (corr.): 286—288°.
[illegible] gegelbe Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 220° (unter Auf-
[illegible] $.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 179—180°.

[illegible] ethyljulol *s. Hptw. Bd. IV, S. 193; Berichtigung dazu*

Structurformel eine von den drei Gruppen „CH_2".

[illegible]), ***1-α-Pyridyl-2-p-Tolyläthan*** $NC_5H_4.CH_2$.
[illegible] hitzen von p-Methylstilbazol(2) (S. 238) mit dem
[illegible] stoffsäure auf 160° (DIERIG, *B.* **35**, 2776). — Oel.
[illegible] Aether. Färbt sich an der Luft bald dunkel. —
[illegible] Schmelzp.: 180° (unter Gasentwickelung).
[illegible] 138—140°.

[illegible] zoldibromid $C_{14}H_{13}NBr_2 = NC_5H_4.CHBr$.
[illegible] Aus p-Methylstilbazol(2) (S. 238) und Brom
[illegible] (unter Gasentwickelung). Schwer löslich in

[illegible] $C_5H_4.CH_2.CH(OH).C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch
[illegible] mit 6 g p-Toluylsäurealdehyd (Spl. Bd. III,
[illegible] 15 [illegible] blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 93°. Lös-
[illegible] Aether, kaum löslich in Wasser. — $(C_{14}H_{15}ON.HCl)_2PtCl_4$. Röthlich,
[illegible] sintert bei 140°. Schmilzt bei ca. 150°. Löslich in Wasser und Alkohol,
[illegible] in Aether. — $C_{14}H_{15}ON.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 181°.

[illegible] ***4-Methyl-2-Phenäthylpyridin, γ-Methyl-α-Dihydrostilbazol*** $NC_5H_3(CH_3)$ $(CH_2.C_6H_5)$. **$2^1,2^2$-Dibromderivat** *s. Hptw. Bd. IV, S. 397, Z. 9—7 v. u.*

p-Nitro-γ-Methyl-α-Stilbazoldibromid $C_{14}H_{12}O_2N_2Br_2 = NC_5H_3(CH_3).CHBr.CHBr.$ $C_6H_4.NO_2$. Hellgelbe Kryställchen (KNICK, *B.* **35**, 2792).

p-Nitrophenyl-α,γ-Lutidylalkin $C_{14}H_{14}O_3N_2 = NC_5H_3(CH_3).CH_2.CH(OH).C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von 5 g 2,4-Dimethylpyridin (S. 101) mit 6 g p-Nitrobenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 10) und 6 g Wasser auf 130—135°. Ausbeute: 25%, neben 10% 4-Methyl-2-Nitrostyrylpyridin (S. 237) (KNICK, *B.* **35**, 2790). — Gelbe Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 168—169°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, kaum in Wasser. — $C_{14}H_{14}O_3N_2.HCl$. Gelbe farnkrautartige Kryställchen. Schmelzp.: 242°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. — Pikrat $C_{14}H_{14}O_3N_2.C_6H_3O_7N_3 + H_2O$. Goldglänzende Flitterchen aus Alkohol. Schmilzt unter 100°, wasserfrei erst bei 171°.

Benzoat $C_{21}H_{18}O_4N_2 = NC_5H_3(CH_3).CH_2.CH(O.CO.C_6H_5).C_6H_4.NO_2$. Schüppchen aus Alkohol. Schmelzp.: 214° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Chloroform (KN., *B.* **35**, 2792). — $(C_{21}H_{18}O_4N_2.HCl)_2PtCl_4$. Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 219°.

6) ***2-Methyl-6-Phenäthylpyridin*** $NC_5H_3(CH_3)(CH_2.CH_2.C_6H_5)$. **m-Nitrophenyl-α,α'-Lutidylalkin** $C_{14}H_{14}O_3N_2 = NC_5H_3(CH_3).CH_2.CH(OH).C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von 10 g 2,6-Dimethylpyridin (S. 102) mit 14 g m-Nitrobenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 10) und 10 g Wasser auf 165° bis 170° (WERNER, *B.* **36**, 1686). — Nädelchen mit $1 H_2O$ (aus Alkohol + viel Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 82—83°, wasserfrei bei 96°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. — $C_{14}H_{14}O_3N_2.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 205°. — $C_{14}H_{14}O_3N_2.HCl.HgCl_2$. Nadeln. Schmelzpunkt: 199°. — $(C_{14}H_{14}O_3N_2.HCl)_2PtCl_4$. Rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 208° (unter Aufschäumen). — Pikrat $C_{14}H_{14}O_3N_2.C_6H_3O_7N_3$. Blättchen. Schmelzp.: 139—140°.

7) ***2-Propyl-6-Phenylpyridin*** $NC_5H_3(C_6H_5)(CH_2.CH_2.CH_3)$. **$2^2,2^3,2^3$-Trichlor-$2^2$-Oxyderivat** $C_{14}H_{12}ONCl_3 = NC_5H_3(C_6H_5).CH_2.CH(OH).CCl_3$. *B.* Durch 12—15-stdg. Erwärmen äquimolekularer Mengen 2,6-Methylphenylpyridin (Hptw. Bd. IV, S. 377—378) und Chloral (Spl. Bd. I, S. 473) auf dem Wasserbade (OLLENDORFF, *B.* **35**, 2785). — Triklin (SACHS) Tafeln mit $1^1/_2 H_2O$ (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 65°. Liefert mit alkoholischem Kali α'-Phenyl-α-Pyridylacrylsäure (S. 248). — $C_{14}H_{12}ONCl_3.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Rothe Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 201°.

1a. 2,6-Dioxy-4-Phenylpyridincarbonsäure(3) $C_{12}H_9O_4N =$

$C_6H_5.C<\begin{matrix}C(CO_2H):C(OH)\\CH\text{———}C(OH)\end{matrix}>N.$

Aethylester $C_{14}H_{13}O_4N = C_{12}H_8NO_4(C_2H_5)$. *B.* Aus Phenylcarboxyglutaconsäuretriäthylester durch Einwirkung von NH_3 (Ruhemann, *Soc.* 75, 248). — Farblose Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 200°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ purpurroth.

Nitril *s.* **Cyanphenylglutaconimid**, *Hptw. Bd. IV, S. 382.*

S. 382, Z. 3 v. o. statt: „Privatmitth." lies: „C. **1897** *I, 369".*

2a. Säuren $C_{13}H_{11}O_3N$.

1) ***6-Oxy-2-Methyl-4-Phenylpyridincarbonsäure(3)***, $C_6H_5.C<\begin{matrix}CH\text{———}C(OH)\\C(CO_2H):C(CH_3)\end{matrix}>N$.

B. Die Ammoniakverbindung des Methyl-Phenyl-α-Pyroncarbonsäureesters (s. Spl. Bd. II, S. 1188) wird in das Silbersalz $Ag.C_{15}H_{16}O_4N$ übergeführt, dieses mit C_2H_5J behandelt, und das Reactionsproduct im Vacuum destillirt; der unter Abspaltung von $C_2H_5.OH$ hierbei erhaltene Ester $C_6H_5.C<\begin{matrix}CH\text{———}C(OH)\\C(CO_2.C_2H_5):C.CH_3\end{matrix}>N$ wird mit KOH verseift (Ruhemann, *Soc.* 75, 412). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 240° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Alkohol. Geht beim Erhitzen auf 240—245° unter CO_2-Abspaltung in Phenylmethylpyridon (S. 225) über.

Aethylester $C_{15}H_{15}O_3N = C_{13}H_{10}NO_3.C_2H_5$. *B.* Siehe oben. — Farblose Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 184°. Kp_{10}: 270°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Die alkoholische Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ gelbroth. Löst sich in Säuren und Alkalien.

2) ***3-Benzylolpyridincarbonsäure(2)***, ***β-Benzylolpikolinsäure*** $NC_5H_3(CO_2H).CH(OH).C_6H_5$. **Lacton** $C_{13}H_9O_2N = NC_5H_3<\begin{matrix}CH.C_6H_5\\CO\end{matrix}>O$. *B.* Aus β-Benzoylpikolinsäure (S. 119) durch Zinkstaub in NH_3-Lösung (Jeiteles, *M.* **22**, 846). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 122°.

2b. Benzoylpyridincarbonsäure $C_{13}H_9O_3N = CO_2H.C_5H_3(CO.C_6H_5)N$ *und ähnliche Säuren s. Hptw. Bd. IV, S. 157 und Spl. Bd. IV, S. 119.*

2c. 2-m,p-Dioxybenzoyl-Pyridincarbonsäure (3 oder 4) $C_{13}H_9O_5N = (HO)_2C_6H_3.CO.C_5H_3(CO_2H)N$.

Derivate *s.* **Pyropapaverinsäure** u. **Derivate**, *Hptw. Bd. IV, S. 177, Z. 11—1 v. u.*

2d. Naphtindolinonchinoncarbonsäure $C_{13}H_7O_5N = C_6H_4<\begin{matrix}CO.\ddot{C}\text{———}NH\\CO.\ddot{C}.CH(CO_2H)\end{matrix}>CO$.

N-Aethylnaphtindolinonchinoncarbonsäureester $C_6H_4<\begin{matrix}CO.\ddot{C}\text{———}N(C_2H_5)\\CO.\ddot{C}.CH(CO_2.C_2H_5)\end{matrix}>CO$ *und ähnliche Verbindungen s. Spl. Bd. II, S. 1180—1181.*

3. *Säuren $C_{14}H_{13}O_2N$ (*S. 382—383*).

1) ****2,6-Dimethyl-4-Phenylpyridincarbonsäure(3)*** $NC_5H(CH_3)_2(C_6H_5).CO_2H$ (*S. 383*). *B.* {.... Phenyllutidindicarbonsäure (Hantzsch, *B.* **17**, 2911}; vgl. auch Höchster Farbw., D.R.P. 32280; *Frdl.* I, 203). Der Aethylester entsteht bei der trockenen Destillation von 4-Phenyldihydrolutidindicarbonsäure(3,5)-Diäthylester (S. 220) (Guareschi, Grande, *C.* **1899** II, 440).

***Jodmethylat des Aethylesters** $C_{17}H_{20}O_2NJ = C_{16}H_{17}O_2N.CH_3J$ (*S. 383*). {*B.* .... (Hantzsch, *B.* **17**, 2913}; vgl. auch H. F., D.R.P. 32280; *Frdl.* I, 203).

***Methylcarbophenyllutidyliumdehydrid** $C_{15}H_{15}O_2N$ (*S. 383*). {*B.* ..... (Hantzsch, *B.* **17**, 2914}; vgl. auch H. F., D.R.P. 32280; *Frdl.* I, 203).

***Methylirtes Pseudostyril des Phenylpikolins** $C_{13}H_{13}ON =$ (*S. 383*). {*B.* ..... (Hantzsch, *B.* **17**, 2916}; vgl. auch H. F., D.R.P. 32280; *Frdl.* I, 203).

C_6H_5 — C; HC / \ CH; $H_3C.C$ \ / CO; N — CH_3

4. Säuren $C_{14}H_{13}O_3N$.

1) ***2,6-Dioxy-4-Methyl-5-Benzylpyridincarbonsäure(3)***

$C_6H_5.CH_2.C.C(CH_3):C.CO_2H$
$HO.C \quad N \quad C.OH$
. **Nitril** s. **Cyanmethylbenzylglutaconimid**, *Hptw. Bd. IV, S. 383, Z. 5 v. u.*

S. 383, Z. 3 v. u. statt: „Privatmitth." lies: „C. ***1897*** *I, 369".*

2) ***1-α-Chinolylpenten(1)-ol(2)-säure(5)*** $NC_9H_6.CH:C(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$.

Lacton $C_{14}H_{11}O_2N = \begin{matrix} H_2C.C:CH.C_9H_6N \\ | \quad >O \\ H_2C.CO \end{matrix}$. *B.* Aus dem Succinimidchinaldin (s. u.) durch 4-stdg. Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 100° (EIBNER, LANGE, *A.* **315**, 356). — Leuchtend gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108°.

Lactam, Succinimidochinaldin $C_{14}H_{12}ON_2 = \begin{matrix} H_2C.C:CH.C_9H_6N \\ | \quad >NH \\ H_2C.CO \end{matrix}$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Succinimid und Chinaldin beim Schmelzen (7—8 Stunden) mit wenig Chlorzink (E., L., *A.* **315**, 354). — Federförmige Blättchen (aus heissem Alkohol) oder wetzsteinförmige, schwefelgelbe Krystalle (aus Benzol) mit violettem Oberflächenschimmer. Schmilzt bei 128°; sublimirt bei weiterem Erhitzen zum Theil unzersetzt, zersetzt sich bei 220°. Geht beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 100° in das Lacton $C_{14}H_{11}O_2N$ (s. u.) über. — $C_{14}H_{12}ON_2.HCl$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 240°. — $(C_{14}H_{12}ON_2.HCl)_2PtCl_4$. Prismen. Zersetzt sich bei 215°. — $C_{14}H_{12}ON_2.H_2SO_4$. Dottergelbe Prismen. Schmelzpunkt: 218°.

5. Säuren $C_{14}H_{11}O_3N$.

1) ***ω-o-Carboxybenzoyl-α-Pikolin*** $HO_2C.C_6H_4.CO.CH_2.C_5H_4N$ siehe bei symm. Pyrophtalon, S. 101, Z. 5—7 v. o.

2) ***β-p-Toluylpikolinsäure*** *s. S. 119.*

6. Methylnaphtindolchinoncarbonsäure $C_{14}H_9O_4N = C_6H_4<\begin{matrix} CO.C——NH \\ CO.C.C(CO_2H) \end{matrix}>C.CH_3$.

Methyl-N-Aethylnaphtindolchinoncarbonsäureäthylamid
$C_6H_4<\begin{matrix} CO.C——N(C_2H_5) \\ CO.C.C(CO.NH.C_2H_5) \end{matrix}>C.CH_3$, s. *Spl. Bd. II, S. 1144.*

7. 2,4,4-Trimethyl-3,4-Dihydrochino-β-Methylcumarilsäure $C_{16}H_{17}O_3N$ =

$\begin{matrix} CH_2.C(CH_3)_2.C.CH:C \quad C(CH_3) \\ C(CH_3):N —— C.CH:C.O.C.CO_2H \end{matrix}$.

5,8(?)-Dibromderivat $C_{16}H_{15}O_3NBr_2 = \begin{matrix} CH_2.C(CH_3)_2.C.CBr:C—C.CH_3 \\ C(CH_3):N \quad C.CBr:C.O.C.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Aus dem Tribrom-2,4,4-Trimethyl-3,4-Dihydrochino-β-Methylcumarin (S. 217) oder (besser) aus dem 5,8(?),6[1],6[2]-Tetrabromlacton des 2,4,4-Trimethyl-6-Methopropenylsäure-7-Oxy-3,4-Dihydrochinolins (S. 174) durch Kochen mit 10%iger alkoholischer Kalilauge (v. PECHMANN, SCHWARZ, *B.* **32**, 3703). — Nädelchen. Schmelzp.: 206° (unter Zersetzung). Conc. Säuren lösen mit blaugrüner Fluorescenz. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung violett. Beim Erhitzen der Säure entsteht das zugehörige Cumaron als weisses, sich an der Luft blaufärbendes Sublimat, neben anderen Producten.

Methylester $C_{17}H_{17}O_3NBr_2 = C_{16}H_{14}Br_2NO_3.CH_3$. *B.* Aus dem in Aether suspendirten Silbersalz der Säure (s. o.) und CH_3J (v. P., SCH., *B.* **32**, 3703). — Gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 188°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

8. Säuren $C_{16}H_{15}O_3N$.

1) ***Benzoylcollidincarbonsäure*** *s. Hptw. Bd. IV, S. 157; Berichtigung der Bezifferung im Spl. Bd. IV, S. 119.*

2) ***2,6-Dimethyl-4-Phenyl-3-Acetopyridincarbonsäure(5)***

$C_6H_5.C<\begin{matrix} C(CO.CH_3).C(CH_3) \\ C(CO_2H)—C(CH_3) \end{matrix}>N$. **Aethylester** $C_{18}H_{19}O_3N = C_{16}H_{14}NO_3(C_2H_5)$. *B.* Aus dem entsprechenden Dihydroproduct (S. 217) durch verdünnte Salpetersäure (KNOEVENAGEL, RUSCHHAUPT, *B.* **31**, 1028). — Weiss. Schmelzp.: 85—86°. Leicht löslich in Säuren.

2. *Dicarbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-13}N$ (*S.* 384—387).

1. *Säuren $C_{13}H_9O_4N$ (*S.* 384—385).

2) **β-o-Carboxyphenylpyridin-α-Carbonsäure* $HO_2C.C_6H_4.C_5H_3(CO_2H)N$. (*S.* 384—385). Schmelzp.: 196—197° (MARCKWALD, DETTMER, *B.* 35, 297).

Anhydrid $C_{13}H_7O_3N = NC_5H_3<\begin{matrix}C_6H_4.CO\\CO-O\end{matrix}$. *B.* Durch Erwärmen von 1 Thl. der Säure mit 4 Thln. Essigsäureanhydrid auf höchstens 120° (M., D., *B.* 35, 297). — Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 183°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in kaltem Benzol und Aether.

β-o-Carboxyphenylpyridin-α-Carbonsäureamid $C_{13}H_{10}O_3N_2 = HO_2C.C_6H_4.C_5H_3(CO.NH_2)N$. *B.* Durch Lösen des Anhydrids (s. o.) in wässerigem Ammoniak (M., D., *B.* 35, 298). — Krystalle. Schmelzp.: 200°. Leicht löslich in heissem Wasser, Säuren und Alkalien. Wird von alkalischer Bromlösung zu Oxyisochino-β-Pyridin oxydirt. — Dichromat $C_{13}H_{10}O_3N_2.H_2Cr_2O_7$. Gelbe Kryställchen. Schwer löslich. — Pikrat $C_{13}H_{10}O_3N_2.C_6H_3O_7N_3$. Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 174—175°. — $Ag.C_{13}H_9O_3N_2$. Kryställchen.

1a. 2,6-Dioxy-4-Phenylpyridindicarbonsäure (3,5) $C_{13}H_9O_6N = NC_5(OH)_2(CO_2H)_2.C_6H_5$.

Dinitril (Phenyldicyanglutaconimid) $C_{13}H_7O_2N_3 + 3H_2O = NC_5(OH)_2(CN)_2.C_6H_5 + 3H_2O$. *B.* Entsteht in Form seines Ammoniumsalzes durch Einwirkung von NH_3 auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Cyanessigester (neben einer Substanz vom Schmelzp.: 169°) (GUARESCHI, *C.* 1899 II, 118). — Farblose Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 234—235°. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer. — Salze: $(NH_4)C_{13}H_6O_2N_3 + 2H_2O$. Farblose Nadeln aus Wasser. Unlöslich in Salzsäure. — $Ba(C_{13}H_6O_2N_3)_2 + 4(4\frac{1}{2})H_2O$(?). Prismen. — $Fe(C_{13}H_6O_2N_3)_2 + 11(12)H_2O$?). Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem, löslich in warmem Wasser. — $Fe(C_{13}H_6O_2N_3)_3 + 9H_2O$(?). Verwandelt sich beim Erhitzen mit siedendem Wasser in ein ziegelrothes basisches Salz von der Zusammensetzung $(C_{13}H_6O_2N_3)_2FeOH$ (Nadeln). — $Cu(C_{13}H_6O_2N_3)_2 + 6H_2O$. Gelbe Nadeln, unlöslich in Wasser, die beim Erwärmen auf 100—105° ihr gesammtes Krystallwasser verlieren, sich kaffeebraun färben, um beim Stehen an der Luft unter Wiederaufnahme von $6H_2O$ ihre ursprüngliche Gelbfärbung wieder anzunehmen. — $Cu(C_{13}H_6O_2N_3)_2 + 4NH_3 + H_2O$. Blaue Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, mit siedendem Wasser sich zersetzend, an der Luft und über $CaCl_2$ beständig. Geht bei 100—125° in die grüngefärbte Verbindung $Cu(C_{13}H_6O_2N_3)_2 + 2NH_3$ über und verbrennt ähnlich wie Sulfocyanquecksilber. — $Ag.C_{13}H_6O_2N_3$. Weisser Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser.

1b. 2,6-Dioxy-4-p-Oxyphenylpyridindicarbonsäure (3,5) $C_{13}H_9O_7N = NC_5(OH)_2(CO_2H)_2.C_6H_4.OH$.

Methyläther des Dinitrils (Methoxyphenyldicyanglutaconimid) $C_{14}H_9O_3N_3$ =

C.C₆H₄.O.CH₃ / NC.HC — C.CN / OH.C — CO / N

B. Ein Gemisch von 7 ccm Anisaldehyd und 12 ccm Cyanessigester wird mit 40 ccm Ammoniak (D: 0,914) versetzt (GUARESCHI, *C.* 1899 II, 118). — Farblose Krystalle mit 2 Mol. Krystallwasser. Löslich in Wasser. — $(NH_4)C_{14}H_8O_3N_3 + H_2O$. Nadeln. — Ferrosalz. Weisser krystallinischer Niederschlag. — $Cu(C_{14}H_8O_3N_3)_2 + 4NH_3 + H_2O$. Nadeln. — $Ag.C_{14}H_8O_3N_3$. Krystallinischer Niederschlag. Löslich in viel siedendem Wasser.

1c. Benzoylpikolinsäure-Bz-Carbonsäure $C_{14}H_9O_5N$ s. *S.* 128—129.

3a. Dioxybenzoylpyridindicarbonsäure $C_{14}H_9O_7N = (HO)_2C_6H_3.CO.C_5H_2(CO_2H)_2N$.

Dimethyläther, Papaverinsäure $C_{16}H_{13}O_7N$ s. *S.* 131—132.

4. *Säuren $C_{15}H_{13}O_4N$ (*S.* 386—387).

2) ***2,6-Dimethyl-4-Phenylpyridindicarbonsäure (3,5), γ-Phenyllutidindicarbonsäure*** $NC_5(CH_3)_2(CO_2H)_2.C_6H_5$ (*S.* 386—387).

S. 386, Z. 21 v. u. füge hinzu: „K: 0,012 (Ostwald, Ph. Ch. 3, 394)".

4-p-Chlorphenyllutidindicarbonsäure $C_{15}H_{12}O_4NCl = NC_5(CH_3)_2(CO_2H)_2.C_6H_4Cl$. *B.* Aus dem Ester (s. u.) durch siedendes, 10%iges, alkoholisches Natron (v. WALTHER, RÄTZE, *J. pr.* [2, **65**, 289). — Weisses Pulver. Schmilzt bei 274° unter Bildung von 4-p-Chlorphenyllutidin. In den gebräuchlichen Mitteln unlöslich. Giebt mit Pyridin ein schwer lösliches Salz.

Diäthylester $C_{19}H_{20}O_4NCl = NC_5(CH_3)_2(CO_2.C_2H_5)_2.C_6H_4Cl$. *B.* Aus dem entsprechenden Dihydroester (S. 220) durch salpetrige Säure in Alkohol (v. W., R., *J. pr.* [2] **65**, 289). — Weisse Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 67°. Leicht löslich in Alkohol.

***m-Nitrophenyllutidindicarbonsäurediäthylester** $C_{19}H_{20}O_6N_2 = NC_5(CH_3)_2(CO_2.C_2H_5)_2.C_6H_4.NO_2$ (*S. 386—387*). {*B.* .... (LEPETIT, *B.* **20**, 1339;} Höchster Farbw. D.R.P. 42295; *Frdl.* I, 195).

***m-Aminophenyllutidindicarbonsäurediäthylester** $C_{19}H_{22}O_4N_2 = NC_5(CH_3)_2(CO_2.C_2H_5)_2.C_6H_4.NH_2$ (*S. 387*). {*B.* .... (LEPETIT, *B.* **20**, 1340;} H. F., D.R.P. 42295; *Frdl.* I, 195).

4. *Ketone (*S. 388*).

*S. 388, Z. 3 u. Z. 14 v.o. statt: „**Phenylpyridinketon**" lies: „**Phenylenpyridinketon**".*

3,5-Diaceto-4-Phenyllutidin $C_{17}H_{17}O_2N$ =

CH₃.CO CH₃
C₆H₅·< >N
CH₃.CO CH₃

B. Aus dem entsprechenden Dihydroproduct (S. 223, Nr. 7a) durch verdünnte Salpetersäure oder salpetrige Säure (KNOEVENAGEL, RUSCHHAUPT, *B.* **31**, 1027). — Weisses Pulver. Schmelzp.: 188°. Leicht löslich in Säuren.

I. *Basen $C_nH_{2n-15}N$ (*S. 389—404*).

I. *Basen $C_{12}H_9N$ (*S. 389—394*).

S. 389, Z. 3 v. o. die Structurformel muss lauten: [Naphthalinring] $\cdot CH$ / NH $>CH$.

2) ***β.β-Naphtindol*** $C_{10}H_6<^{CH}_{NH}>CH$ von SCHLIEPER (*S. 389*). Constitution vgl. auch: HINSBERG, SIMCOFF, *B.* **31**, 252.

3) ***Carbazol*** $C_6H_4\text{—}NH\text{—}C_6H_4$ (*S. 389—394*). *B.* Durch Destilliren von Phenylaziminobenzoësäure (Hptw. Bd. IV, S. 1154) mit Kalk (ULLMANN, *B.* **31**, 1697). Aus dem Tetrazoniumchlorid des 2,2′-Diaminobiphenyls (Hptw. Bd. IV, S. 958, Z. 1 v. u.) durch Kupferpulver bei —5° bis —2° in geringer Ausbeute (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **34**, 3331). — Schmelzp.: 238°. Molekulare Verbrennungswärme: 1474,8 Cal. (const. Volumen) (BERTHELOT, ANDRÉ, *C. r.* **128**, 968).

S. 390, Z. 27 v. u. hinter: „Löst sich" schalte ein: „bei Gegenwart von Isatin".

Carbazolpikrylchlorid $C_{24}H_{13}O_{12}N_7Cl_2 = C_{12}H_9N.2C_6H_2Cl(NO_2)_3$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von Carbazol und Pikrylchlorid (Spl. Bd. II, S. 51) in Alkohol (WEDEKIND, *B.* **33**, 434). — Gelbrothe Nadeln (aus Chloroform + Ligroïn). Sintert gegen 150°; schmilzt bei 160—165°.

Bromcarbazol $C_{12}H_8NBr$ (*vielleicht identisch mit dem S. 391 aufgeführten 3-Bromcarbazol*). *B.* Durch Einwirkung von $KBrO_3$ auf die mit Salzsäure und Bromkaliumlösung versetzte Eisessiglösung des Carbazols (VAUBEL, *Z. Ang.* **14**, 784). — Schmelzpunkt: 197,5°.

Dijodcarbazol $C_{12}H_7NJ_2 = (C_6H_3J)_2NH$. *B.* Durch 3-stdg. Kochen von 50 g Carbazol mit 200 g gelbem HgO, 200 g Jod und 2 Liter Alkohol und Vermischen der heiss filtrirten Lösung mit einer Lösung von 200 g KJ in 2 Liter Wasser (CLASSEN, D.R.P. 81929; *Frdl.* **IV**, 1096). — Gelbe Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 184°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich.

***N-Nitrosocarbazol** $C_{12}H_8ON_2 = C_{12}H_8>N.NO$ (*S. 391*). *B.* Aus Carbazol durch Einwirkung von salpetriger Säure in indifferenten Lösungsmitteln wie Benzol u. s. w. (WIRTH, D.R.P. 122852; *Frdl.* **VI**, 48). — Die Lösung in Eisessig giebt mit conc. Salzsäure p-Nitrosocarbazol (gelb-blaugrünes Pulver) (SCHOTT, D.R.P. 134983; *C.* **1902** II, 1165).

*3-Nitrocarbazol $C_{12}H_8O_2N_2$ =
(S. 391). Darst. Durch Nitriren von Carbazol in Eisessig oder durch Kochen von N-Nitroso-3-Nitrocarbazol (s. u.) mit Amylalkohol (RUFF, STEIN, B. 34, 1672, 1679). — Schmelzp.: 205° (corr. 208,5°).

N-Nitroso-3-Nitrocarbazol $C_{12}H_7O_3N_3$ = $\begin{matrix}C_6H_3(NO_2)\\C_6H_4\end{matrix}>N.NO$.
B. Durch Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure (aus Stärke und Salpetersäure) in 100 g Carbazol, aufgeschlämmt in 500 g Eisessig bei 55—60° (R., ST., B. 34, 1677). — Nadeln. Schmelzp.: 164° (corr. 166,5°) (unter Zersetzung). Löslich in Chloroform, leicht löslich in heissem Essigäther, schwer in Ligroïn. Geht bei längerem Kochen mit Amylalkohol unter Abspaltung der Nitrosogruppe in 3-Nitrocarbazol (s. o.) über.

Ueber **Dinitrocarbazole** vgl.: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 46438; *Frdl.* II, 447; WIRTH, D.R.P. 128853; *Frdl.* VI, 58.

S. 392, Z. 14 v. u. statt: „3,7....“ lies: „3,6....“.

α-Brompropionylcarbazol $C_{15}H_{12}ONBr$ = $(C_6H_4)_2N.CO.CHBr.CH_3$. B. Durch Kochen von Carbazol und Brompropionylbromid in Benzollösung (BISCHOFF, B. 31, 2849). — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 125°. Löslich in Benzol, Chloroform und CS_2, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Ligroïn. Umsetzung mit Natriumphenolat: B., B. 34, 2142.

α-Brombutyrylcarbazol $C_{16}H_{14}ONBr$ = $(C_6H_4)_2N.CO.CHBr.C_2H_5$. Farblose Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 130° (B., B. 31, 2850).

α-Bromisovalerylcarbazol $C_{17}H_{16}ONBr$ = $(C_6H_4)_2N.CO.CHBr.CH(CH_3)_2$. Nädelchen. Schmelzp.: 130° (B., B. 31, 2850).

Ueber **Dinitrocarbazolmonosulfonsäuren** *siehe:* WIRTH, SCHOTT, D.R.P. 128854; C. **1902** I, 608.

3-Oxycarbazol $C_{12}H_9ON$ =
B. Aus dem 3-Diazocarbazol durch Verkochen, in schlechter Ausbeute (RUFF, STEIN, B. 34, 1683). — Nadeln aus Xylol. Schmelzp.: 255—256° (corr.: 260—261°). Lichtempfindlich. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether, löslich in Chloroform und Benzol.

Diacetylverbindung $C_{16}H_{13}O_3N$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 113—114° (R., ST.).

4) ***β-Naphtindol:***
B. Durch trockene Destillation von mit der doppelten Menge Zinkstaub gemischtem β-naphtindolsulfonsaurem Kalium (HINSBERG, SIMCOFF, B. 31, 251). — Schmelzp.: 39—40°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, ziemlich löslich in Ligroïn, schwer in Wasser. Die Krystalle färben sich an der Luft leicht grau. Die Fichtenspahnreaction, mit der alkoholischen Lösung angestellt, ist intensiv blauviolett.

Derivate des Naphtindols *s. Hptw. Bd. II, S. 623—624 u. Spl. Bd. II, S. 342.*

5) ***Acenaphtenimin*** $C_{10}H_6<\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}>NH$. B. Beim 5-stdg. Kochen einer Lösung von 2 g Acenaphtenchinondioxim in etwa 700 ccm Eisessig nach Zusatz von einigen Tropfen Kupferchlorürlösung und 40 g Zinkpulver (FRANCESCONI, PIRAZZOLI, G. 33 I, 49). — Farblose rhomboidale Tafeln. Schmelzp.: 97°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Aether und heissem Wasser. Giebt mit conc. Schwefelsäure blaue Fluorescenz. Die wässerige Lösung zeigt starke alkalische Reaction. — $C_{12}H_9N.HCl$. Farblose Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 280°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_{12}H_9N.H_2PtCl_6$. Rothe prismatische Krystalle. Schmelzp.: 230—232°. — **Acetat** $C_{12}H_9ON.C_2H_4O_2$. Farblose Kryställchen. Schmelzp.: 104°.

6) ***Benzylenpyridine*** $C_6H_4\begin{matrix}CH_2\\ \diagup\quad\diagdown\end{matrix}C_5H_3N$. **Ketoderivate** s. **Phenylenpyridinketone**, *Hptw. Bd. IV, S. 388 (Berichtigung des Namens s. Spl. Bd. IV, S. 232).*

Verbindungen $C_{12}H_9ON$. a) **Phenoxazin** (Formel I) *s. Hptw. Bd. II, S. 713*; ebenda sein **Dinitroderivat.**

Formel I Formel II

Phenazoxon $C_{12}H_7O_2N$ = Formel II. B. Durch Oxydation von Phenoxazin mit $FeCl_3$ in kaltem Eisessig und Einwirkung von siedendem Wasser auf das primär entstehende Oxyphen-

azoxoniumchlorid (Kehrmann, Saager, *B.* **36**, 341). — Goldbraune Blättchen aus Was Schmelzp.: 216—217°. Leicht löslich in Benzol, etwas in Alkohol und siedendem Wa mit orangerother Farbe, unlöslich in Alkalien. Lösung in conc. Schwefelsäure in dün Schicht röthlichbraun, in dicker Schicht schmutziggrün, auf Zusatz von Wasser rothbr dann hellorangegelb. — Die Salze werden von Wasser zerlegt.

Phenoxazin-o-Chinon (**Bz-I-Oxybenzolazoxindon**) $C_{12}H_7O_3N$ = $C_6H_4<{}^{O^{(1)}}_{NH^{(2)}}>C_6H_2(:O)_2^{(4,5)}$ oder $C_6H_4<{}^{O}_{N}>C_6H_2(:O).OH$. *B.* Bei 3-tägiger Einwirk von Kaliumferricyanid auf o-Aminophenol in verdünnter Salzsäure, neben Triphendiox und anderen Producten (Diepolder, *B.* **35**, 2817). Durch 10-stdg. Kochen von Bz-I-Ami benzolazoxindon mit 50%iger Essigsäure (D.). Aus 2,5-Dioxychinon und o-Aminoph (D.). — *Darst.* Durch Oxydation einer heissen Lösung von o-Aminophenolchlorhyd mit $FeCl_3$ (D.). — S-förmige Kryställchen aus Eisessig; braune, bläulich schimmer Nadeln aus 100 Thln Xylol. Schwärzt sich bei 240—250°; schäumt bei 278° auf. Lös in viel Eisessig oder Xylol mit gelber Farbe. Lösung in conc. Schwefelsäure dunkelr nach Zusatz von etwas Wasser gelbroth. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure w von wenig $SnCl_2$ blau gefärbt (bezw. gefällt), von viel $SnCl_2$ entfärbt. Natronla spaltet in 2,5-Dioxychinon und o-Aminophenol. Condensirt sich mit o-Phenylendia zu Triphenazinoxazin, mit o-Aminodiphenylamin zu Triphenoxazin-N-Phenylazin anderen Producten.

Bz-I-Acetoxybenzolazoxindon $C_{14}H_9O_4N = C_6H_4<{}^{O}_{N}>C_6H_2<{}^{O}_{O.CO.CH_3}$. *B.* Du 3-stdg. Kochen von Bz-I-Oxybenzolazoxindon (s. o.) mit Essigsäureanhydrid + Natri acetat, neben höherschmelzenden Producten (D., *B.* **35**, 2820). — Orangegelbe, g glänzende Blättchen. Schmelzp.: 225—226°.

N-Methylphenoxazin-o-Chinon $C_{13}H_9O_3N$ = *B.* Durch Oxydation von o-Methylaminophenol-Sulfat mit wässeriger Kaliumferricyanidlösung (D., *B.* **32**, 3521). — Dunkelrothe, grünglänzende, lanzettförmige oder nadelige Krystalle aus Chloroform, die an der Luft matt werden. Schmelzp.: 212—213° (unter Zersetzung). Schwer löslich, ausser in Chloroform und Eisessig. Lösung in conc. Schwefelsäure dunkelroth, Wasserzusatz gelbroth. Mit $SnCl_2$ nehmen die Lösungen eine grünlichblaue Färb an. Löst sich in warmer Natronlauge mit dunkelviolettbrauner Farbe unter Spaltung o-Methylaminophenol und 2,5-Dioxychinon. Mit o-Aminophenol entsteht das Triphen azin, mit o-Phenylendiamin das N-Methyltriphenazinoxazin und mit salzsaurem o-Ami diphenylamin das N-Methyltriphenoxazinphenylazoniumchlorid.

Monoxim $C_{13}H_{10}O_3N_2 = C_6H_4<{}^{O}_{N(CH_3)}>C_6H_2(:O)(:N.OH)$ *B.* Durch 30-stdg. E wärmen des Chinons (s. o.) mit salzsaurem Hydroxylamin in Methylalkohol auf 65° (D *B.* **32**, 3524). — Mikrokrystallinisches rothbraunes Pulver. Färbt sich bei 185° dun und schmilzt bei 200—201° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Eisessig gelbrother Farbe, sonst schwer löslich.

Diacetyl-o-dioxy-N-Aethylphenoxazin $C_{18}H_{17}O_5N$ = *B.* Durch Einwirkung von Zinkstaub + Essigsäureanhydrid auf N-Aethylphenoxazin-o-Chinon (s. u.) (D., *B.* **31**, 497). — Nadeln (aus hochsiedendem Ligroïn). Schmelzp.: 110°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, sonst leicht löslich. Die blaue Lösung in conc. Schwefelsäure wi beim Verdünnen grünlichblau, beim Stehen hellgrün und schliesslich bräunlichgelb. Bei Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht eine blaue Lösung, aus welcher sich bla unbeständige Kryställchen abscheiden. Die alkoholische Lösung wird von $FeCl_3$ viole roth gefärbt.

N-Aethylphenoxazin-o-Chinon $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_4<{}^{O}_{N(C_2H_5)}>C_6H_2(:O)_2$. *B.* Dur Oxydation von o-Aethylaminophenol mit Chromsäure (D., *B.* **31**, 495). — Dunkelroth metallisch grünglänzende Nadeln aus $CHCl_3$. Giebt beim Zerreiben ein hellrothes Pulv vom Schmelzp.: 226°. Grösstentheils unzersetzt sublimirbar. Ziemlich löslich in CHC und Eisessig, schwer in Alkohol, Aether und Benzol. Die dunkelrothe Lösung in con Schwefelsäure wird auf Wasserzusatz gelbroth. Schwach basisch. Wird von Aetzalkali rasch zersetzt. Die Lösung in $NaHSO_3$-Lösung wird beim Erhitzen mit Mineralsäur orangefarben, dann grün, schliesslich blau und scheidet beim Erkalten blaue, leic veränderliche Kryställchen ab. Fügt man zu Lösungen des Chinons $SnCl_2$, so tritt e

schön grünlichblaue Färbung auf. Erhitzt man mit $SnCl_2$, so wird die Flüssigkeit farblos; beim Verdünnen färbt sie sich rasch grünlichblau und scheidet nach einiger Zeit blaue Kryställchen (eines Chinhydrons?) ab. Bei der Einwirkung von Zinkstaub + Essigsäureanhydrid entsteht Diacetyl-o-dioxy-N-Aethylphenoxazin (S. 234). Mit o-Phenylendiamin entsteht ein Azin, mit Phenylhydrazin entstehen unter Gasentwickelung grünglänzende Kryställchen vom Schmelzp.: 210—211°.

Monosemicarbazon $C_{15}H_{14}O_2N_4 = C_{14}H_{11}NO_2(:N.NH.CO.NH_2)$. *B.* Aus N-Aethylphenoxazin-o-Chinon (s. o.) durch überschüssiges Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in Eisessig (D., *B.* **31**, 499). — Rothe Nadeln (aus Eisessig + Wasser), die sich bei 187° dunkel färben und bei 243° unter Zersetzung schmelzen. Sehr wenig löslich, unlöslich in Aether. Die violettrothe Lösung in conc. Schwefelsäure wird beim Verdünnen roth.

Dioxim $C_{14}H_{13}O_3N_3 + 1^1/_2 H_2O = C_{14}H_{11}NO(:N.OH)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Hellgelbe Täfelchen oder Blätter (aus Alkohol + Wasser), die bei 100° noch $1^1/_2$ Mol. H_2O enthalten. Färbt sich bei 140° unter Zersetzung dunkel. Schwer löslich in Aether und Essigester, etwas leichter in $CHCl_3$, fast unlöslich in Benzol, löslich in heissem Wasser unter Zersetzung (D., *B.* **31**, 498).

* ***Verbindungen*** $C_{12}H_9NS$ (*S. 394*). b) Phenthiazin (Thiodiphenylamin) und *Derivate* $C_6H_4<{NH \atop S}>C_6H_4$ *s. Hptw. Bd. II, S. 805ff. und Spl. Bd. II, S. 476ff.*

Phenazthioniumbase $C_{12}H_9ONS = C_6H_4<{N \atop S(OH)}>C_6H_4$. *B.* Die Salze entstehen bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln in saurer Lösung auf Thiodiphenylamin; so bildet sich beim Lösen des Thiodiphenylamins in englischer Schwefelsäure, wobei Reduction eines Theiles der H_2SO_4 zu SO_2 eintritt, Phenazthioniumsulfat (Kehrmann, Veselý, *A.* **322**, 34). — Bei Einwirkung von Anilin-Chlorhydrat bildet sich Anilinophenazthioniumchlorid.

Eisenchlorürdoppelverbindung des Phenazthioniumchlorids $2C_6H_4<{N \atop SCl}>C_6H_4 + FeCl_2$. *B.* Beim Eingiessen einer kalten, alkoholischen Lösung von Thiodiphenylamin in überschüssige, eiskalte und angesäuerte, alkoholische $FeCl_3$-Lösung (K., V., *A.* **322**, 37). — Blaugrüner krystallinischer Niederschlag. Löslich in Alkohol mit grünlich orangerother Farbe; beim Stehen schlägt die Farbe in grün um unter Abscheidung eines grünen, undeutlich krystallinischen Pulvers. — Bromid $C_{12}H_8NSBr$. *B.* Aus Thiodiphenylamin in alkoholischer Lösung durch Oxydation mittels einer etwas HBr enthaltenden eiskalten, alkoholischen Bromlösung (K., V., *A.* **322**, 37). Olivgrünes Krystallpulver mit graublauem Metallglanz. — Pikrat $C_{18}H_{12}O_7N_4S$. *B.* Man giesst eine bei 20° gesättigte alkoholische Lösung von 1 Mol. Thiodiphenylamin in eine auf 0° abgekühlte, alkoholische Lösung, welche 3—4 Mol. Pikrinsäure und die $1^1/_2$-fach-theoretische Menge $FeCl_3$ enthält (K., V., *A.* **322**, 38). Graugrünes Krystallpulver. Löslich in englischer Schwefelsäure und verdünnter Salzsäure mit grünlich orangerother Farbe. Lässt sich, ohne Veränderungen zu erleiden, kurze Zeit auf 100° erhitzen.

c) Aethenylaminothionaphtole $C_{10}H_6<{N \atop S}>C.CH_3$ *s. Hptw. Bd. II, S. 870, 888.*

Phtalon des Aethenyl-2-Aminothionaphtols(1) *s. Hptw. Bd. III, S. 278.*

2. *Basen $C_{13}H_{11}N$ (*S. 394—396*).

2) * ***Pr-2-Methyl-β-Naphtindol*** $C_{10}H_6<{CH \atop NH}>C.CH_3$ (*S. 394*). {*B.* .... (Schlieper, *A.* **236**, 181;} vgl. D.R.P. 88784; *Frdl.* I, 153).

4) * ***2-Styrylpyridin, o-Stilbazol, α-Stilbazol*** $NC_5H_4.CH:CH.C_6H_5$ (*S. 395—396*). *B.* Durch Einwirkung von Benzaldehyd auf α-Pikolin (S. 97) in Amylacetatlösung bei Gegenwart von $ZnCl_2$ (10 Stunden bei 200°) (Feist, *Ar.* **240**, 246). — *Darst.* {.... (Baurath, ...)}. Nach dem Abtreiben des Benzaldehyds kocht man das Product mehrmals mit verdünnter Salzsäure aus; aus dem etwas eingeengten Filtrat scheidet sich dann das Chlorhydrat der Base in kugeligen Nadeln aus (Ladenburg, Kröner, *B.* **36**, 119).

***Nitrostilbazol** $C_{13}H_{10}O_2N_2 = NC_5H_4.CH:CH.C_6H_4.NO_2$ (*S. 395*). a) *m-Nitroverbindung (*S. 395*). Analog der o-Nitroverbindung (S. 236) (F., *B.* **34**, 465; *Ar.* **240**, 252). — Gelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 127°. — $C_{13}H_{10}O_2N_2.HCl$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 230°. — $C_{13}H_{10}O_2N_2.HAuCl_4$. Schmelzp.: 187°. Sehr wenig löslich.

***Dibromid** $C_{13}H_{10}O_2N_2Br_2 = NC_5H_4.CHBr.CHBr.C_6H_4.NO_2$ (*S. 395*). *B.* Analog der p-Verbindung (S. 225) (F., *B.* **34**, 466; *Ar.* **240**, 253). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 153°.

[illegible]phtyloxazolin *s. Spl. Bd. II, S. 866.*

[illegible]lphenoxazin: [illegible]techin und 4-Aminokresol(3) (KEHRMANN, URECH, *A.* [illegible] farblose, körnige Krystalle (aus siedendem Ligroïn). [illegible] In den meisten Lösungsmitteln leichter löslich als das niedere Homologe (vgl. S. 233). Löslich in englischer Schwefelsäure mit rothvioletter, beim Erwärmen intensiver werdender Farbe. Liefert mit Oxydationsmitteln Oxoniumsalze.

d) *Derivat eines* Methylphenoxazins mit ungewisser Stellung der Methylgruppe *s.* **Oxytoluphenoxazon,** *Hptw. Bd. IV, S. 411.*

Naphtylthiazoline $C_{13}H_{11}NS = \begin{matrix} CH_2.S \\ \vdots \\ CH_2.N \end{matrix}>C.C_{10}H_7$.

α-Naphtylverbindung *s. Spl. Bd. II, S. 865.*
β-Naphtylverbindung *s. Spl. Bd. II, S. 867.*

3. *Basen $C_{14}H_{13}N$ *(S. 396—398).*

5) ****4-Methylstilbazol(2), 4-Methyl-2-Styrylpyridin*** $NC_5H_3(CH_3)(CH:CH.C_6H_5)$ *(S. 397).* **4-Methyl-2-p-Nitrostyrylpyridin** $C_{14}H_{12}O_2N_2 = NC_5H_3(CH_3).CH:CH.C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch 10 stdg. Erhitzen von 5 g 2,4 Dimethylpyridin mit 6 g p Nitrobenzaldehyd und 6 g Wasser auf 130—135°; Ausbeute: 10 %, neben 25 % p-Nitrophenyl α,γ-Lutidylalkin (S. 227) (KNICK, *B.* **35**, 2790, 2792). — Gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 134°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und CS_2, unlöslich in Wasser. — $C_{14}H_{12}O_2N_2.HCl$. Gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 234—235°. Unlöslich in kaltem Wasser. — $C_{14}H_{12}O_2N_2.HCl.HgCl_2$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 187°. — $(C_{14}H_{12}O_2N_2.HCl)_2PtCl_4$. Schmelzpunkt: 237° (unter Zersetzung). Unlöslich in Wasser und Salzsäure.

S. 398, Z. 1 v. o. statt: „192" lies: „106".

9) ****2-Phenyldihydroindol*** $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\NH\end{matrix}>CH.C_6H_5$ *(S. 398).*

1-Nitroso-5-Nitroderivat $C_{14}H_{11}O_3N_3$ =
B. Durch Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Phenyldihydroindollösung (STOERMER, DRAGENDORFF, *B.* **31**, 2541). — Hellgelbe Krystalle. Schmelzp.: 160°.

11) ***Dihydro-β-Naphtochinaldin*** $C_{10}H_6<\begin{matrix}NH.CH.CH_3\\ \vdots \\ CH:CH\end{matrix}$. *B.* Durch trockene Destillation der Hydro-β-Naphtoglaukoninsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1221) (DOEBNER, *B.* **31**, 694). — Oel, über 300° siedend.

12) ***2,7-Dimethylcarbazol:***
B. Aus diazotirtem 2,2'-Diamino-4,4'-Dimethylbiphenyl (Spl. zu Bd. IV, S. 983) durch Einwirkung von KSH bei —5°, Erwärmen des primär gebildeten gelben, flockigen Products erst auf 50°, dann bis zur Destillation (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **34**, 3335). — Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 283°. Sehr wenig löslich in Wasser, mässig löslich in organischen Flüssigkeiten.

13) ***3,7-Dimethylcarbazol*** $CH_3.C_6H_3\overset{NH}{-}C_6H_3.CH_3$. *B.* Durch Destilliren von 3-p-Tolyl-3,4-Aziminotoluol (Spl. zu Bd. IV, S. 1146) (ULLMANN, *B.* **31**, 1697). — Schmelzpunkt: 224° (corr.).

14) ***o-Iminobibenzyl:***
B. Entsteht beim Erhitzen eines Gemisches aus (3 g) 2,2'-Diaminobibenzyl (Spl. zu Bd. IV, S. 983) mit (3 g) entwässertem 2,2'-Diaminobibenzyl-Chlorhydrat auf 265—275° während 26—30 Stunden (THIELE, HOLZINGER, *A.* **305**, 100). — Prismen, monoklin (FELS). Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerer in Ligroïn. Giebt mit HNO_3-haltiger Schwefelsäure eine der Diphenylaminreaction ähnliche lichtblaue bis grüne Färbung. Beim Einleiten von HCl in die ätherische Lösung fällt ein äusserst leicht zersetzliches Chlorhydrat.

Nitrosamin $C_{14}H_{12}ON_2 = C_{14}H_{12}N.NO$. *B.* o-Iminobibenzyl wird in absoluter ätherischer Lösung unter guter Kühlung mit jeweils kleinen Mengen von $NaNO_2$ und Eisessig versetzt (TH., H., *A.* **305**, 102). — Gelbe Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 120°. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

15) ***p-Methylstilbazol(2):***

—CH:CH.C_6H_4.CH_3

B. Durch 10-stdg. Erhitzen von 10 g α-Pikolin (S. 97) mit 12 g p-Toluylsäurealdehyd (Spl. Bd. III, S. 40) und etwas Chlorzink auf 180° (DIESIO, *B.* **35**, 2774). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 82°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich. — $C_{14}H_{13}N.HCl + H_2O$. Hellgelbe Nädelchen. Sintert bei 170°, schmilzt bei 190—191°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_{14}H_{13}N.HCl.HgCl_2$. Gelbliche Nädelchen. Schwärzt sich bei 219°, schmilzt bei 225° (unter Zersetzung). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_{14}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Krystallinisch. Schmelzp.: 194—195° (unter Gasentwickelung). Löslich in viel heissem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. — $C_{14}H_{13}N.HAuCl_4$. Röthliche Nadeln. Schmelzp.: 180—181° (unter Gasentwickelung). — Pikrat $C_{14}H_{13}N.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 193—194°.

16) ***2-β-Hydrindylpyridin*** $C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>CH.C_5H_4N$. **Oxyderivat, Pyrophtalol** $C_{14}H_{13}ON = C_6H_4<{CH_2 \atop CH(OH)}>CH.C_5H_4N$. *B.* Durch 5-stdg. Einwirkung von Zinkstaub + Eisessig auf symm. Pyrophtalon (S. 101) (v. HUBER, *B.* **36**, 1655). — Dunkelgelbes Oel. Kp_{10}: 140—160°. — $C_{14}H_{13}ON.HCl$. Nädelchen. Schmelzp.: 72°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_{14}H_{13}ON.HCl.HgCl_2$. Nadeln. Schmelzpunkt: 172°. Löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether. — $(C_{14}H_{13}ON.HCl)_2PtCl_4$. Braungelbe Nadeln. Schmelzp.: 175° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. — $C_{14}H_{13}ON.HAuCl_4$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 146—147°. Löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether. — $C_{14}H_{13}ON.HNO_3$. Spiesse. Schmelzp.: 135°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — Pikrat $C_{14}H_{13}ON.C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — Das Jodmethylat bildet dunkelrothe Nädelchen vom Schmelzp.: 130°, ist in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol löslich und zersetzt sich rasch an der Luft.

Benzoat $C_{21}H_{17}O_2N = C_6H_4<{CH_2 \atop CH(O.CO.C_6H_5)}>CH.C_5H_4N$. Nädelchen aus Aether. Schmelzp.: 36—37° (v. H., *B.* **36**, 1656).

Diketoderivat des 2-β-Hydrindylpyridins $C_6H_4<{CO \atop CO}>CH.C_5H_4N$ *s.* **symm. Pyrophtalon,** *S. 101.*

Verbindungen $C_{14}H_{13}ON$. a) 3,6(?)-Dimethylphenoxazin:

NH
H_3C· ·CH_3
O

B. Neben dem 2,6(?)-Isomeren (Schmelzp.: 179°) (s. u.) beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Homobrenzkatechin (Spl. Bd. II, S. 579) und 4-Aminokresol(3) auf 240—250° (KEHRMANN, *B.* **34**, 1623; K., STAMPA, *A.* **322**, 18). — Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 204—205°. Zeigt in Lösung keine Fluorescenz. Löst sich in kalter englischer Schwefelsäure fast farblos; bei längerem Stehen, rascher beim Erwärmen, färbt sich die Lösung tief blauviolett unter Abgabe von SO_2. Geht unter der Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel ($FeCl_3$ oder Brom in alkoholischer Lösung) in Salze des Dimethylphenazoxoniums (s. u.) über; findet die Oxydation (in alkoholischer Lösung) bei Gegenwart von Anilinchlorhydrat statt, so entsteht eine fuchsinrothe, kaum basische Verbindung, die sich in englischer Schwefelsäure mit violetter Farbe löst.

3,6(?)-Dimethylphenazoxoniumhydroxyd $C_{14}H_{13}O_2N = H_3C.C_6H_3<{N \atop O}>C_6H_3.CH_3$ (am O: OH).

B. Das Bromid entsteht durch Einwirkung von Brom auf eine Benzollösung des bei 204—205° schmelzenden Dimethylphenoxazins (K., *B.* **34**, 1624). — Bromid. Violettes krystallinisches Pulver. In Wasser mit rothvioletter Farbe löslich. Lösung in conc. Schwefelsäure blauviolett, nach Wasserzusatz rothstichig. — Pikrat $C_{14}H_{12}ON.O.C_6H_2(NO_2)_3$. Rothviolettes krystallinisches Pulver. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in englischer Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe. Geht bei längerem Kochen mit Alkohol unter theilweiser Entfärbung der Lösung in eine Pseudobase(?) über (K., ST.).

b) 2,6(?)-Dimethylphenoxazin:

NH
H_3C·
·CH_3
O

B. Neben dem 3,6-Isomeren (s. o.) beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Homobrenzkatechin und 4-Aminokresol(3) (KEHR-

MANN, STAMPA, *A.* **322**, 18). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 179°. Zeigt in Lösung keine Fluorescenz. Löst sich in englischer Schwefelsäure zunächst fast farblos; bei längerem Stehen, rascher beim Erwärmen, färbt sich die Lösung unter Bildung von SO_2 tief blauviolett.

c) β-Methyl-μ-α-Naphtyloxazolin $\begin{matrix} CH_2.N \\ CH_3.CH.O \end{matrix}\!>\!C.C_{10}H_7$, *s. Spl. Bd. II, S. 864.*

d) β-Methyl-μ-β-Naphtyloxazolin *s. Spl. Bd. II, S. 866.*

Verbindungen $C_{14}H_{13}NS$. a) β-Methyl-μ-α-Naphtylthiazolin, *s. Spl. Bd. II, S. 865.*

b) α- und β-Naphtylpenthiazolin $CH_2\!<\!\begin{matrix} CH_2.N \\ CH_2.S \end{matrix}\!>\!C.C_{10}H_7$, *s. Spl. Bd. II, S. 865 und S. 867.*

4. *Basen $C_{15}H_{15}N$ (*S. 398—401*).

1) ***Py-β'-Aethyl-α-Stilbazol:*** H_5C_2· [Pyridinring] ·CH:CH.C_6H_5 (N) (*S. 398*). **Bz-Nitro-β'-Aethylstilbazol** $C_{15}H_{14}O_2N_2 = NO_2.C_6H_4.CH:CH.C_5H_3(C_2H_5)N$. a) m-Nitroverbindung. *B.* Durch 8—10-stdg. Erhitzen von 8 g 2-Methyl-5-Aethylpyridin (S. 106), 10 g m-Nitrobenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 10) und 2 g Chlorzink auf 160° (BACH, *B.* **34**, 2226). — Blättchen aus Aether. Schmelzp.: 66°. Schwer löslich in Wasser. — $C_{15}H_{14}O_2N_2.HCl$. Hellgelbe Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 194°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_{15}H_{14}O_2N_2.HCl)_2PtCl_4$. Krystallinischer hautfarbiger Niederschlag. Schmelzp.: 178°. Sehr wenig löslich. — $C_{15}H_{14}O_2N_2.HCl.AuCl_3$. Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 176°. Färbt sich beim Erhitzen mit Wasser ziegelroth. — Dichromat. Gelbe Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 103—104°. Löslich in Alkohol. — Pikrat $C_{15}H_{14}O_2N_2.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Aceton. Schmelzp.: 220°. Sehr wenig löslich.

b) p-Nitroverbindung. *B.* Aus p-Nitrobenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 10), 2-Methyl-5-Aethylpyridin (S. 106) und $ZnCl_2$ bei 160° (B., *B.* **34**, 2230). — Lichtgelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 116°. Unlöslich in Wasser und Chloroform. — $C_{15}H_{14}O_2N_2.HCl$. Hellgelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 112° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Wasser und Benzol, unlöslich in Aether. — $C_{15}H_{14}O_2N_2.HCl.HgCl_2$. Hellgelbe Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 188°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — $(C_{15}H_{14}O_2N_2.HCl)_2PtCl_4$. Hautfarbige Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 199—200°. — Pikrat $C_{15}H_{14}O_2N_2.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 212°.

p-Methoxy-β'-Aethyl-α-Stilbazol $C_{16}H_{17}ON = CH_3.O.C_6H_4.CH:CH.C_5H_3(C_2H_5)N$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von 10 g 2-Methyl-5-Aethylpyridin (S. 106) mit 12 g Anisaldehyd (Spl. Bd. III, S. 59) und etwas Chlorzink auf 180° (BIALON, *B.* **35**, 2789). — Chlorhydrat. Gelbe Nadeln. — $(C_{16}H_{17}ON.HCl)_2PtCl_4$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 201°. — $C_{16}H_{17}ON.HCl.AuCl_3$. Orangefarbene Krystalle aus Alkohol. Sintert bei 182°, schmilzt bei 187°.

m,p-Methylendioxy-β'-Aethylstilbazol $C_{16}H_{15}O_2N = CH_2\!<\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!>\!C_6H_3.CH:CH.C_5H_3(C_2H_5)N$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von 10 g 2-Methyl-5-Aethylpyridin (S. 106) mit 12,5 g Piperonal (Spl. Bd. III, S. 75) und einer Spur $ZnCl_2$ auf 230—250° (BACH, *B.* **34**, 2224) — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 92°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, unlöslich in Wasser. — $C_{16}H_{15}O_2N.HCl$. Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol und Aether). Färbt sich bei 204° schwarz, schmilzt bei 209°. — $C_{16}H_{15}O_2N.HCl.HgCl_2$. Gelbe Nadeln aus Salzsäure. Bräunt sich bei 160°, schmilzt bei 200°. Schwer löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_{16}H_{15}O_2N.HCl)_2PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 192° (unter Zersetzung). Unlöslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig löslich in Aether, Chloroform und heisser, verdünnter Salzsäure.

4) ***2,4-Dimethyldihydroacridin:*** [Strukturformel: CH_2, ·CH_3, NH, CH_3] (*S. 399*). **Ketoderivat** s. **2,4-Dimethylacridon,** *Hptw. Bd. IV, S. 418.*

6) ***4-Phenyltetrahydroc*** … *1,2,3,4)* C_6H_4 … H_2 (*S. 400*). *B.*

… (KÖNIGS, MEIMBERG, … 3385; *Frdl.* …

10) ***p-Methylbenzal-α,α'-Lutidin*** $NC_5H_3(CH_3).CH:CH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von 7 g 2,6-Dimethylpyridin (S. 102) mit 11 g p-Toluylsäurealdehyd (Spl. Bd. III, S. 40) + etwas $ZnCl_2$ auf 235°, neben (in verdünnter Salzsäure unlöslichem) Bis-p-methylbenzal-α,α'-Lutidin (S. 286) (F. Werner, *B.* **36**, 1683). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 144—145°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. — $C_{15}H_{15}N.HCl.HgCl_2$. Hellgelbe Krystalle. Schmelzp.: 195°. — $(C_{15}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$. Rothgelbe Nadeln. Schwärzt sich bei 220°, ohne bis 260° zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{15}H_{15}N.HAuCl_4$. Röthliche Nadeln. Schmelzp.: 200—211°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Pikrat $C_{15}H_{15}N.C_6H_3O_7N_3$. Blättchen. Schmelzp.: 226° (unter Zersetzung).

11) ***2,7-Dimethyldihydroacridin:***
B. Durch Erhitzen von Methylendi-p-Toluidin (Spl. Bd. II, S. 284) oder Anhydroformaldehyd-p-Toluidin (Spl. Bd. II, S. 283) mit Toluidin und salzsaurem Toluidin auf 200—220° (Ullmann, *B.* **36**, 1019). — Farblose Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 218—220°. Löslich in Benzol und Eisessig, schwer löslich in heissem Alkohol.

3,6-Dioxyderivat $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_2(OH)(CH_3)<^{NH}_{CH_2}>C_6H_2(OH)(CH_3)$. *B.* Man condensirt 4-Aminokresol(2) (Spl. Bd. II, S. 426) mit Formaldehyd und spaltet aus dem gebildeten Dioxydiaminoditolylmethan durch Erhitzen mit Mineralsäuren Ammoniak ab (Cassella & Co., D.R.P. 120466; *C.* **1901** I, 1130). — Schwer löslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht in Alkalien mit orangegelber Farbe und intensiver grüner Fluorescenz.

5. *Basen $C_{16}H_{17}N$ (*S. 401—402*).

1) ****4-Phenyltetrahydrochinaldin(1,2,3,4)*** $C_6H_4<^{CH(C_6H_5).CH_2}_{NH\text{———}CH.CH_3}$ (*S. 401*).
B. {. . . . . (Königs, Meimberg, . . .}; D.R.P. 79385; *Frdl.* **IV**, 1143).

6-Nitroso-4-Phenyltetrahydrochinaldin $C_{16}H_{16}ON_2 = ON.C_6H_3<^{CH(C_6H_5).CH_2}_{NH\text{———}CH.CH_3}$.
B. Durch Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf 1-Nitroso-4-Phenyltetrahydrochinaldin (Hptw. Bd. IV, S. 401, Z. 4 v. u.) (Höchster Farbw., D.R.P. 79385; *Frdl.* **IV**, 1143). — Grüne Blättchen. Zersetzt sich bei 164°. Leicht löslich in heissem Alkohol und verdünnten Säuren. — Chlorhydrat. Braune Nädelchen. Schwer löslich in Wasser.

3) ***p-Isopropyl-α-Stilbazol*** $NC_5H_4.CH:CH.C_6H_4.C_3H_7$. *B.* Durch 8—10-stdg. Erhitzen von 15 g Cuminol (Spl. Bd. III, S. 43) mit 10 g α-Pikolin (S. 97) auf 240—250° (Backe, *B.* **34**, 1894). — Blätterige Krystalle. Schmelzp.: 47°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Säuren, leicht in Alkohol und Aether. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. — $(C_{16}H_{17}N.HCl)_2HgCl_2$. Gelblichweisse flockige Krystalle (aus verdünnter Salzsäure). Schmelzp.: 143°. — $(C_{16}H_{17}N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Krystalle aus Salzsäure. Schmelzp.: 170°. — Pikrat $C_{16}H_{17}N.C_6H_3O_7N_3$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 189—190°.

4) ***Dimethylphenylindolin*** $C_6H_4<^{C(CH_3)(C_6H_5)}_{NH\text{————}}>CH.CH_3$ oder $C_6H_4<^{CH(CH_3)}_{NH\text{——}}>C(CH_3)(C_6H_5)$. **N-Methylderivat** $C_{17}H_{19}N = C_{16}H_{16}N.CH_3$. *B.* Aus dem N-Methylderivat des Methylphenylmethylenindolins (S. 254) durch Zinn und Salzsäure (Plancher, *G.* **28** II, 401). — Flüssig. Wird durch HJ + P entmethylirt. — $C_{17}H_{19}N.HJ$. Schmelzp.: 227—228°.

5) ***Benzyltetrahydroisochinolin.*** **Tetraoxyderivat** *s.* **Tetrahydropapaverolin**, *S. 264.*

Tetramethoxyderivat *s.* **Tetrahydropapaverin**, *s. Hptw. Bd. IV, S. 440 u. Spl. Bd. IV, S. 262.*

N-Methyltetrahydropapaverin, *s.* **Laudanosin**, *Hptw. Bd. III, S. 912 u. Spl. Bd. III, S. 678—679.*

6. *Basen $C_{17}H_{19}N$ (*S. 403*).

1) ****2,6-Diphenylpiperidine*** $NC_5H_9(C_6H_5)_2$ (*S. 402*). *B.* Die bei der Einwirkung von Natrium und Alkohol auf 2,6-Diphenylpyridin (Hptw. Bd. IV, S. 455) entstehende flüssige Base ist ein Gemisch von zwei Stereoisomeren, dem festen α,α'-Diphenylpiperidin und flüssigem Iso-α,α'-Diphenylpiperidin (s. S. 241 sub a und b). Die Trennung gelingt durch fractionirtes Umkrystallisiren der Chlorhydrate aus Wasser; das Salz der festen Base krystallisirt hierbei zuerst aus (Scholtz, *B.* **34**, 1616).

a) *Feste Modification, α,α'-Diphenylpiperidin (*S. 402*). Durchsichtige trikline (GEIPEL, *Z. Kr.* **35**, 628) Säulen aus Alkohol. Schmelzp.: 71°. Kp_{15}: 206—207°. Sehr leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol. — *$C_{17}H_{19}N.HCl$. Schwer löslich in Wasser (100 g der bei 25° gesättigten Lösung enthalten 0,85 g), erheblich leichter in Alkohol. — Bromhydrat. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 295°. — Jodhydrat. Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 248°. — $C_{17}H_{19}N.H_2SO_4$. Tafeln aus Wasser. Schmelzp.: 255°. Die bei 25° gesättigte wässerige Lösung enthält 6,31% Salz. — d-Bitartrat $C_{17}H_{19}N.C_4H_6O_6$. Nadeln (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 205°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — *Pikrat $C_{17}H_{19}N.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 212°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — d-Camphersulfonat (vgl. Spl. Bd. III, S. 363) $C_{17}H_{19}N.C_{10}H_{16}O_4S$. Tafeln aus Wasser. Schmelzp.: 114°.

o-Xylylen-α,α'-Diphenylpiperidiniumbromid $C_{25}H_{26}NBr = C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>N(Br)C_5H_8(C_6H_5)_2$. *B.* Durch kurzes Kochen von α,α'-Diphenylpiperidin mit o-Xylylenbromid (Spl. Bd. II, S. 32) in Chloroform (SCHOLTZ, *B.* **34**, 1620). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 190°.

Benzoyl-α,α'-Diphenylpiperidin $C_{24}H_{23}ON = (C_6H_5)_2C_5H_8N.CO.C_6H_5$. Prismen (aus Alkohol + Wasser). Schmelzp.: 137°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether (SCH., *B.* **34**, 1619).

b) Flüssige Modification. Iso-α,α'-Diphenylpiperidin. *B.* Neben α,α'-Diphenylpiperidin (s. o.), durch Reduction von 2,6-Diphenylpyridin (Hptw. Bd. IV, S. 455) mit Natrium + Alkohol (SCHOLTZ, *B.* **34**, 1616, 1621). — Ziemlich dickflüssiges Oel. Kp_{18}: 204—205°. D^{20}_4: 1,0657. — $C_{17}H_{19}N.HCl$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 218°. 100 g der bei 25° gesättigten wässerigen Lösung enthalten 8,02 g Salz. — Bromhydrat. Tafeln aus Wasser. Schmelzp.: 258°. Zu 1% in Wasser von 25° löslich. — Jodhydrat. Tafeln aus Wasser. Schmelzp.: 257°. — $C_{17}H_{19}N.H_2SO_4$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 192°. Sehr leicht löslich in Wasser.

o-Xylylen-Iso-α,α'-diphenylpiperidiniumbromid $C_{25}H_{26}NBr = C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>N(Br)C_5H_8(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Iso-$\alpha,\alpha'$-Diphenylpiperidin und o-Xylylenbromid (Spl. Bd. II, S. 32) durch kurzes Kochen in Chloroform (SCH., *B.* **34**, 1622). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 135°.

Benzoyl-Iso-α,α'-diphenylpiperidin $C_{24}H_{23}ON = (C_6H_5)_2C_5H_8N.CO.C_6H_5$. Rhombische Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 115°. Leicht löslich in Alkohol und Aether (SCH., *B.* **34**, 1622).

3) ***2-Phenäthyl-1,2,3,4-Tetrahydrochinolin*** $C_6H_4<{CH_2.CH_2 \atop NH.CH.CH_2.CH_2.C_6H_5}$ (*Derivate dieser Base sind die im Hptw. Bd. IV, S. 402, Z. 25—12 v. u. aufgeführten Verbindungen*). *B.* Durch Reduction von Benzalchinaldin (S. 272—273) mit Natrium + Alkohol (v. GRABSKI, *B.* **35**, 1958). — Dickflüssiges Oel. Kp_{20}: 229—230°. — Chlorhydrat. Nadeln. Schmelzp.: 210—211°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

N-Benzoylderivat $C_{24}H_{23}ON = C_6H_5.CO.N<C_9H_9.CH_2.CH_2.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzpunkt: 107°. Löslich in Aether und Ligroïn, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser (v. GR., *B.* **35**, 1958).

ω-p-Methoxybenzyl-α-Tetrahydrochinaldin $C_{18}H_{21}ON = HN<C_9H_9.CH_2.CH_2.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Durch Reduction einer alkoholischen Lösung von 10 g p-Methoxybenzalchinaldin (S. 273) mit 30 g Natrium (BIALON, *B.* **35**, 2787). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 71°. — $C_{18}H_{21}ON.HCl$. Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 218°. Sehr wenig löslich in Wasser.

N-Benzoylderivat $C_{25}H_{25}O_2N = C_6H_5.CO.N<C_9H_9.CH_2.CH_2.C_6H_4.OCH_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 97° (B., *B.* **35**, 2787).

7. Basen $C_{18}H_{21}N$.

1) ***2-p-Tolyläthyl-1,2,3,4-Tetrahyd*** [illegible] $CH_2.CH_2$ / $NH.CH.CH_2.CH_2.C_6H_4.CH_3$

B. Durch Re[illegible] Tolyl[illegible] mit Natrium + Alkohol (v. GRABSKI, *B* [illegible] kflü[illegible] [illegible]50°. Leicht löslich in Alkohol und [illegible] W[illegible] [illegible]liche Nadeln. Sintert bei 220°, schm[illegible]

2) ***α-Phenyl-α'-p-Tolylpiperidin*** $HN < C_5H_8(C_6H_5).C_6H_4.CH_3$. a) **Feste Modification.** *B.* Durch Reduction von 2-Phenyl-6-p-Tolylpyridin (S. 274) mit Natrium + Alkohol, neben Iso-α-Phenyl-α'-p-Tolylpiperidin (s. u.), dessen Chlorhydrat in Wasser leichter löslich ist (Scholtz, Wiedemann, *B.* **36**, 848). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 41,5°. Kp_{44}: 237—239°. Leicht löslich in Aether, Chloroform und Ligroïn, schwerer in Alkohol. — Chlorhydrat. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 283—284°. — Platinsalz $(C_{18}H_{21}N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Rothgelb. Färbt sich bei 200° dunkel, schmilzt bei 208—209°. — Goldsalz $C_{18}H_{21}N.HAuCl_4$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 211—212°. — Bromhydrat. Prismen. Schmelzp.: 270°. — Jodhydrat. Nadeln. Schmelzp.: 250°. — Pikrat $C_{18}H_{21}N.C_6H_3O_7N_3$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 183—184°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und Wasser.

b) **Flüssige Modification, Iso-Phenyltolylpiperidin** (stereoisomer mit der sub a aufgeführten Verbindung). *B.* Durch Reduction von α-Phenyl-α'-p-Tolylpyridin mit Natrium + Alkohol, neben festem α-Phenyl-α'-p-Tolylpiperidin (s. o.), dessen Chlorhydrat in Wasser schwerer löslich ist (Sch., W., *B.* **36**, 849). — Oel. Kp_{30}: 218—220°. — Chlorhydrat. Schmelzp.: 222—223°. — $(C_{18}H_{21}N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Rothgelbe Krystalle. Schwärzt sich bei 180° und schmilzt bei 190°. — $C_{18}H_{21}N.HAuCl_4$. Goldgelbe Nadeln aus Alkohol. Färbt sich bei 180° dunkel und schmilzt bei 199° unter Zersetzung. — Brombydrat. Krystalle. Schmelzp.: 267°. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_{18}H_{21}N.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 175—176°.

8. Basen $C_{19}H_{23}N$.

1) ***2-Phenyl-6-Phenäthylpiperidin, α'-Phenyl-α-Stilbazolin:***

$CH_2.CH_2.CH_2$
$H_5C_6.CH.NH.CH.CH_2.CH_2.C_6H_5$

B. Durch Reduction von α'-Phenyl-α-Stilbazol (S. 281) mit Natrium und Alkohol (Dehnel, *B.* **33**, 3496). — Syrup. — $C_{19}H_{23}N.HCl$. Nädelchen aus Wasser. Bräunt sich bei 160°, zersetzt sich bei 200°. — Platinsalz. Rothgelbe Flocken. Schmelzp.: 155—156°. Leicht löslich in Alkohol und heisser, verdünnter Salzsäure.

2-Phenyl-6-p-Methoxyphenäthylpiperidin $C_{20}H_{25}ON = HN < C_5H_8(C_6H_5).CH_2.CH_2.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Durch Reduction von α'-Phenyl-p-Methoxy-α-stilbazol (S. 281) mit Natrium + Alkohol (Ollendorff, *B.* **35**, 2784). — Oel. — $C_{20}H_{25}ON.HCl$. Nadeln (aus verdünnter Salzsäure). Schmelzp.: 229°.

2) ***ms-Phenyldekahydroacridin***

$CH_2.CH_2.C.CH(C_6H_5).C.CH_2.CH_2$
$CH_2.CH_2.C—NH—C.CH_2.CH_2$

Phenyldekahydroacridindion $C_{19}H_{19}O_2N =$

$CH_2.CO.C.CH(C_6H_5).C.CO.CH_2$
$CH_2.CH_2.C—NH—C.CH_2.CH_2$

B. Durch 12- bis 14-stdg. Erhitzen des Phenyloktohydroxanthendions (s. Spl. Bd. III, S. 583) mit alkoholischem Ammoniak auf 100—125° (Vorländer, Strauss, *A.* **309**, 377). — Krystalle (aus siedendem Eisessig). Schmilzt noch nicht bei 310°. Schwer löslich in Alkohol (blaue, auf Zusatz von HNaO grün werdende Fluorescenz). Liefert bei der Destillation im Wasserstoffstrome Acridin (S. 245).

3) ***1, 2-Diäthyl-4-γ-Tetrahydrochinolylbenzol*** $(C_2H_5)_2C_6H_3.C_9H_{10}N$. Tetrahydroapocinchen, 1,2(?)-Diäthyl-4-γ-Tetrahydrochinolylphenol(3) $C_{19}H_{23}ON$, *siehe Spl. Bd. III, S. 633.*

9. Basen $C_{20}H_{25}N$.

1) ***2-Cumyläthyl-1,2,3,4-Tetrahydrochinolin*** $C_6H_4<$ $CH_2.CH_2$ [illegible] / $NH.C$[illegible]$H_2.C_6H_4.C_3H_7$. *B.* Durch allmähliches Eintragen von 30 g Natrium in eine Lösu[illegible]0 g 2-Cumylvinylchinolin (S. 275) in 350 g Alkohol (v. Grabski, *B.* **35**, 19[illegible]yrup. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. — $C_{20}H_{25}N.HCl$. Nadeln (aus salz[illegible] [illegible]hol). Schmelzp.: 192°.

2) ***p-Methyl-α'-Phenyl-α-Stilbazoli***[illegible] ***Phenyl-6-p-T***[illegible] $HN < C_5H_8(C_6H_5).CH_2.CH_2.C_6H_4.CH_3$. [illegible]h Eintragen von [illegible] Lösung von 15 g p-Methyl-α'-Phenyl-α-St[illegible] in 800 g [illegible] 2778). — Hellgelbes, widerlich riechend[illegible] der Kält[illegible] Zimmertemperatur wieder schmelzenden [illegible] Kp_{10}: [illegible] Krystalle. Sintert bei 230°, schmilzt be[illegible] in W[illegible]

Pikrat $C_{20}H_{23}N.C_6H_3O_7N_3$. Nädelchen. Sintert bei 180°, schmilzt bei 197°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

I. *Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-15}N$ (*S. 402—403*).

Ia. Säuren $C_{13}H_9O_3N$.

1) *α-Naphtindoxylsäure:*

$$\text{(Naphthalinring)}\begin{matrix}-NH- \\ -C(OH)\end{matrix}>C.CO_2H$$

Aethylester $C_{15}H_{13}O_3N = C_{13}H_8NO_3(C_2H_5)$. *B.* Aus α-Naphtylaminomalonsäureester bei ca. 200° (Cassella & Co., D.R.P. 109416; *Frdl.* V, 406). — Schmelzp.: 198°.

2) ***β-Naphtindoxylsäure*** $C_{10}H_6<{C(OH) \atop NH(\beta)}>C.CO_2H$. **Methylester** $C_{14}H_{11}O_3N = C_{10}H_6<{C(OH) \atop NH}>C.CO_2.CH_3$. Geht durch Erhitzen auf 240—250° in β-Dinaphtindoxylsäureanhydrid (s. u.) über (Conrad, Reinbach, *B.* **35**, 525).

Aethylester $C_{15}H_{13}O_3N = C_{10}H_6<{C(OH) \atop NH}>C.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch ½—¾-stdg. Erhitzen von β-Naphtylaminomalonester (Spl. Bd. II, S. 342) auf 280° (Blank, *B.* **31**, 1817; D.R.P. 109416; *C* **1900** II, 406). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 158°. Liefert durch Verseifung und darauf folgende Oxydation β-Naphtalinindigo (Spl. Bd. II, S. 992).

β-Dinaphtindoxylsäureanhydrid $C_{24}H_{14}O_4N_2 =$

$$\begin{matrix} C_{10}H_6<{CO \atop N}>CH & - & CO \\ | & & | \\ OC & - & CH<{N \atop CO}>C_{10}H_6 \end{matrix}$$

B. Durch längeres Erhitzen von β-Naphtindoxylsäuremethylester (s. o.) auf 240—250° (C., R., *B.* **35**, 525). — Krystallinisch. Sublimirbar. Schwer löslich.

Ib. α'-Phenyl-α-Pyridylacrylsäure $C_{14}H_{11}O_2N = NC_5H_3(C_6H_5).CH:CH.CO_2H$.

B. Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf 2³,2³,2³-Trichlor-2²-Oxy-2-Propyl-6-Phenylpyridin (S. 227) (Ollendorff, *B.* **35**, 2785). — $(C_{14}H_{11}O_2N.HCl)_2PtCl_4$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 204°.

Ic. ω-α-Pyridylacetophenon-o-Carbonsäure (Enolform) $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_4<{C(OH):CH.C_5H_4N \atop CO_2H}$.

Lacton, Isopyrophtalon, Pyridylmethylen-Phtalid $C_{14}H_9O_2N = C_6H_4<{C(:CH.C_5H_4N) \atop CO}>O$. *B.* Durch 5 stdg. Erhitzen von 20 g α-Pikolin (S. 97) mit 15 g Phtalsäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 1048) und wenig $ZnCl_2$ auf 230° (v. Huber, *B.* **36**, 1657). Durch 5-stdg. Erwärmen von Phtalylchlorid (Spl. Bd. II, S. 1048) mit 3 Mol.-Gew. α-Pikolin in Benzol (v. H.). — Orangegelbe Blättchen (aus Eisessig und Alkohol). Schmelzpunkt: 280°. Viel leichter löslich als das symm. Pyrophtalon (S. 101). Giebt mit conc. Salzsäure einen rothen Niederschlag, mit conc. Schwefelsäure eine dunkelrothe Färbung. Wird von Zinkstaub + Eisessig zu einer Verbindung $C_{14}H_{13}ON$ (s. u.) reducirt. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht α-Pyrophtalin (S. 244). Vereinigt sich mit N_2O_4 zu einem wenig beständigen Additionsproduct (an der Luft zerfliessliche Nadeln), während mit salpetriger Säure ein Mononitroderivat (S. 244) entsteht. Mit Phenylhydrazin entsteht ein Hydrazon (Spl. zu Bd. IV, S. 799—800).

Verbindung $C_{14}H_{10}O_2NCl = C_6H_4<{C(Cl)(CH_2.C_5H_4N) \atop CO}>O$ (?). *B.* Aus Phtalylchlorid (Spl. Bd. II, S. 1048) und α-Pikolin (S. 97) in Benzol (v. H., *B.* **36**, 1658). — Oel. Geht bei weiterer Einwirkung von α-Pikolin in Isopyrophtalon (s. o.) über. — $C_{14}H_{10}O_2NCl$ HCl. Blassgelbe Blättchen. Schmelzp.: 196°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Verbindung $C_{14}H_{13}ON$ [o-Methylolstilbazol $= HO.CH_2.C_6H_4.CH:CH.C_5H_4N$ (?)]. *B.* Durch Reduction von Isopyrophtalon (s. o.) mit Zinkstaub + Eisessig (v. H., *B.* **36**, 1659) — Gelbes, nach frischen Bohnen riechendes Oel. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. — $C_{14}H_{13}ON.HCl.HgCl_2$. Nadeln. Schmelzp.: 167°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_{14}H_{13}ON.HCl)_2PtCl_4$. Braune Nädelchen. Schmelzp.: 188°. Schwer löslich in Aether und Wasser. — $C_{14}H_{13}ON.HAuCl_4$. Goldgelbe [illegible] Schmelzp.: 140°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Wasser. — [illegible] $ON.C_6H_3O_7N_3$. Blättchen. Schmelzp.: 134°. Löslich in Alkohol, schwer [illegible]r, unlöslich in Aether.

α-Pyrophtalin $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_4{<}\begin{matrix}C(:CH.C_5H_4N)\\C(:NH)\end{matrix}{>}O$. *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von Isopyrophtalon (S. 248) mit bei 0° gesättigtem alkoholischen Ammoniak auf 200° (v. H., *B.* **36**, 1668). — Feuerrothe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp. 185°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Aether, schwer löslich in Wasser. Wird bei kurzem Kochen mit verdünnten Säuren unter Rückbildung von Isopyrophtalon und NH_3 zerlegt. — $C_{14}H_{10}ON_2.HCl$. Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 261°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Aether. — $(C_{14}H_{10}ON_2.HCl)HgCl_2$. Rothe Nädelchen. Schmelzp.: 250° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Aether. — $(C_{14}H_{10}ON_2.HCl)_2TlCl_3$. Röthliche Nädelchen. Schmelzp.: 180°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether. — $(C_{14}H_{10}ON_2.HCl)_2PtCl_4$. Rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 222° (unter Zersetzung). Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether. — $(C_{14}H_{10}ON_2.HCl)AuCl_3$. Nädelchen. Sintert bei 190°, schmilzt bei 195°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether. — Pikrat. Braune Nadeln. Schmelzp.: 226°.

β-Pyrophtalin $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_4{<}\begin{matrix}C(:CH.C_5H_4N)\\CO\end{matrix}{>}NH$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von α-Pikolin (S. 97) und Phtalimid (Spl. Bd. II, S. 1050—1051) mit etwas $ZnCl_2$ im Rohre auf 230° oder durch Verschmelzen im offenen Gefässe und Lösen des Productes in conc. Schwefelsäure (v. H., *B.* **36**, 1664). — Gelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 255°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, unlöslich in Wasser und Aether. Wird erst bei mehrstündigem Kochen mit Salzsäure unter Bildung von Isopyrophtalon (S. 248) gespalten. — $C_{14}H_{10}ON_2.HCl$. Hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 208°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether. — $(C_{14}H_{10}ON_2.HCl)HgCl_2$. Weissgelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 220°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Aether. — $(C_{14}H_{10}ON_2.HCl)_3TlCl_3$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 205°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Aether. — $(C_{14}H_{10}ON_2.HCl)_2PtCl_4$. Nadeln. Schmelzp.: 210°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether. — $(C_{14}H_{10}ON_2.HCl)AuCl_3$. Nädelchen. Schmelzp.: 212°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether. — $C_{14}H_{10}ON_2.H_2SO_4$. Dottergelbe Nädelchen. Schmelzp.: 182—183°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Isopyrophtalonanil $C_{20}H_{14}ON_2 = C_6H_4{<}\begin{matrix}C(:CH.C_5H_4N)\\C(:N.C_6H_5)\end{matrix}{>}O$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen molekularer Mengen Isopyrophtalon (S. 248) und Anilin auf 230° (v. H., *B.* **36**, 1662). — Granatrothe Nadeln. Schmelzp.: 185°. Leicht löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Wasser, Chloroform und Aether.

Isopyrophtalonoxim $C_{14}H_{10}O_2N_2 = NC_{14}H_9O(:N.OH)$. Gelbe Blättchen. Schmelzpunkt: 240°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Wasser (v. H., *B.* **36**, 1662).

Bromisopyrophtalon $C_{14}H_8O_2NBr = C_6H_4{<}\begin{matrix}C(:CBr.C_5H_4N)\\CO\end{matrix}{>}O$. *B.* Durch Umkrystallisiren des unbeständigen ziegelrothen Bromids vom Schmelzp.: 285°, welches aus Isopyrophtalon (S. 248) durch Brom in Chloroform oder Eisessig entsteht, aus Alkohol-Chloroform (v. Huber, *B.* **36**, 1660). — Hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 158°.

Nitroisopyrophtalon $C_{14}H_8O_4N_2 = C_{14}H_8(NO_2)O_2N$. *B.* Durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Eisessiglösung des Isopyrophtalons (S. 248) (v. H., *B.* **36**, 1661). — Nädelchen. Schmelzp.: 199°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser.

2a. Säure $C_{17}H_{17}O_7N = (HO)_2C_6H_2{<}\begin{matrix}CH(OH).C_6H_2(OH)_2.CO_2H\\CH.NH\\CH_2.CH_2\end{matrix}$

Hydrastin $CH_2{<}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}{>}C_6H_2{<}\begin{matrix}CH——CH.C_6H_2(O.CH_3)_2.CO.O\\N.CH_3\\CH_2——CH_2\end{matrix}$ und

Bd. II, S. 2050—2051 und Spl. Bd. II,

2b. Säure $C_{17}H_{17}O_8N = (HO)_3C_6H{<}$ ... $(OH)_2.CO_2H$

```
                                      O———CO
       CH₂–O                          |      |
       |      /\    CH ————————————— CH —/\ ·O.CH₃
       O ·   |  |  /   \N.CH₃            |  |
Narkotin     |  |        |               |  | ·O.CH₃
   CH₃.O ·    \/\       CH₂               \/
                 CH₂ /
```

Narkotin und *Derivate s. Hptw. Bd. III, S. 914 ff und Spl. Bd. III, S. 679.*

K. *Basen $C_nH_{2n-17}N$ (*S. 404–424*).

2. *Basen $C_{13}H_9N$ (*S. 405–411*).

1) ****Acridin*** $C_6H_4<\overset{CH}{\underset{N}{\cdot}}>C_6H_4$ (*S. 405–407*). *B.* Bei der Destillation von Benzylanilin durch ein rothglühendes Rohr (Pictet, Gonset, *C.* **1897** I, 414). — Brechungsvermögen: Pellini, Loi, *G.* **32** II, 199. Verminderung der Fluorescenz des Chlorhydrats durch andere organische Verbindungen s. Pinnow, *J. pr.* [2] **66**, 283. Acridin giebt durch Erhitzen mit Schwefel ms-Thioacridon (S. 246) (Edinger, *B.* **33**, 3770; D.R.P. 120586; *C.* **1901** I, 1264). Liefert mit siedendem Chlorschwefel 9-Chloracridin (s. u.) und ein Gemisch von Polychloracridinen; im Rohre bei 140–180° erhält man eine Verbindung $C_{13}HNS_2Cl_6$ (s. u.) (E., Arnold, *J. pr.* [2] **64**, 192).

Verbindung $C_{13}HNS_2Cl_6$. *B.* Acridin (5 g) wird mit S_2Cl_2 (20 g) 5 Stunden auf 270–280° erhitzt, der Rohrinhalt mit conc. Schwefelsäure auf 110–120° erwärmt und die nach dem Erkalten filtrirte Lösung mit Wasser gefällt; das Rohproduct wird mit alkoholischem Natriumäthylat ausgekocht (E., A., *J. pr.* [2] **64**, 194). — Dunkelviolettrothe Nadeln. Schmelzp.: 306°. In den meisten Mitteln sehr wenig löslich, in heissem Xylol ziemlich löslich. Wird durch wässerige Alkalien nicht verändert. Conc. Salzsäure löst sehr wenig.

Acridinjodmethylat $C_{13}H_9N.CH_3J$. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkalien in N-Methylacridon (S. 246) und N-Methyldihydroacridin (S. 236) (Pi., Patry, *B.* **35**, 2536).

***9-Chloracridin** $C_{13}H_8NCl = C_6H_4<\overset{C(Cl)}{\underset{N}{\cdot}}>C_6H_4$ (*S. 406*). *B.* Durch Einwirkung von PCl_5 auf ms-Thioacridon (S. 246) (Edinger, *B.* **33**, 3770; Kalle & Co., D.R.P. 122607; *C.* **1901** II, 448). Aus Acridin und Chlorschwefel bei 140–180° am Rückflusskühler; nebenher entstehen in Ammoniak unlösliche Polychloracridine (E., Arnold, *J. pr.* [2] **64**, 192). — *Darst.* Durch Erhitzen von ms-Thioacridon mit PCl_5 + $POCl_3$ (E., A., *J. pr.* [2] **64**, 471). — Schmelzp.: 119°. Ist gegen heisses Ammoniak beständig. Wird von siedender verdünnter, besonders alkoholischer Salzsäure leicht in Acridon (S. 246) verwandelt. — $(C_{13}H_8NCl)_2H_2PtCl_6$. Braungelbe mikroskopische Nadeln.

Chlormethylat $C_{14}H_{11}NCl_2 = C_{13}H_8ClN.CH_3Cl$. *B.* Durch Erhitzen von N-Methylacridon (S. 246) mit PCl_5 + $POCl_3$ auf 120–130° (O. Fischer, Demeler, *B.* **32**, 1309). — Mikrokrystallinische Masse. Schmelzp.: 73°. Sehr hygroskopisch. Die wässerige Lösung fluorescirt smaragdgrün und zersetzt sich bald unter Abscheidung von N-Methylacridon. Das 9-Chloratom ist leicht beweglich. — $(C_{14}H_{11}NCl_2)_2PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag aus Wasser. Schmelzp.: 224–225°. — $C_{14}H_{11}NCl_2.AuCl_3$. Orangefarbene Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 227°.

9-Bromacridin $C_{13}H_8NBr$. *B.* Aus ms-Thioacridon (S. 246), Brom und rothem Phosphor; daneben entsteht ein in Aether unlöslicher basischer Körper vom Schmelzp.: 255° (E., *B.* **33**, 3770; E., A., *J. pr.* [2] **64**, 472; D.R.P. 122607; *C.* **1901** II, 448). — Braungelbe Nadeln (aus Alkohol durch Wasser und etwas NH_3). Schmelzp.: 116°. Reizt die Schleimhäute stark. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, mässig in verdünnter Salzsäure. Wird durch siedenden, verdünnten Alkohol leicht in Acridon (S. 246) verwandelt. Die Salze werden durch viel Wasser hydrolysirt. — Chlorhydrat. Nadeln. Zersetzt sich bei 238°. — $(C_{13}H_8NBr)_2H_2PtCl_6$. Braune quadratische Krystalle. — Sulfat. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich gegen 170°. Schwer löslich in Alkohol. — Pikrat $C_{13}H_8NBr.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 212–213°.

9-Jodacridin $C_{13}H_8NJ$. *B.* Durch Einwirkung alkoholischer NaJ-Lösung auf 9-Bromacridin (s. o.) (E., *B.* **33**, 3770; E., A., *J. pr.* [2] **64**, 474; K. & Co., D.R.P. [illegible] *C.* **1902** I, 60). — Braungelbe Nadeln. Schmelzp.: 169°. Mässig löslich in [illegible] in Chloroform, schwer in kalten, verdünnten Säuren, liefert beim Kochen [illegible]idon (S. 246). Leicht löslich in conc. Säuren unter Bildung von Salzen.

— Chlorhydrat. Schwer löslich in conc. Salzsäure. — $(C_{13}H_8NJ)_2H_2PtCl_6$. Br gelbe Nadeln. — Nitrat. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — Sulfat. G Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser. — Pikrat $C_{13}H_8NJ.C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Na (aus Alkohol-Chloroform). Schmelzp.: 204°.

***Verbindungen** $C_{13}H_9ON$ (*S. 406—407*). b) *Acridon $C_6H_4<^{CO}_{NH}>C_6H_4$ (*S.* *bis 407*). Liefert mit Schwefel und rothem Phosphor bei 250° ms-Thioacridon (s. in geringer Ausbeute (Edinger, Arnold, *J. pr.* [2] **64**, 487; Kalle & Co., D.R.P. 120 *C.* **1901** I, 1254).

***N-Methylacridon** $C_{14}H_{11}ON = C_{13}H_8ON.CH_3$ (*S. 406, Z. 6 v. u.*). *B.* Beim hitzen von Acridinjodmethylat (S. 245) mit Alkalien, neben N-Methyldihydroacridin (S. (Pictet, Patry, *B.* **35**, 2536). Aus N-Methyldihydroacridin durch spontane Oxydation der Luft (Pi., Pa.). — Schmelzp.: 202—203°. Giebt mit PCl_5 und $POCl_3$ bei 120— 9-Chloracridinchlormethylat (S. 245) (O. Fischer, Demeler, *B.* **32**, 1309).

S. 407, Z. 3 v. o. streiche in der Structurformel den Punkt hinter dem Gleich zeichen.

2,4-Dinitroacridon $C_{13}H_7O_5N_3 = (NO_2)_2C_6H_2<^{CO}_{NH}>C_6H_4$. *B.* Durch Einwir von 10 Theilen H_2SO_4 auf 2,4-Dinitrodiphenylamincarbonsäure(6) (P. Cohn, *M.* **22**, 391). Schuppen (aus Pyridin). Schmilzt bei 300° noch nicht. Leicht löslich in Pyridin, sch in siedendem Eisessig und Alkohol, unlöslich in Aether, CS_2 und Ligroïn.

Tetranitroacridon $C_{13}H_5O_9N_5 = (NO_2)_4C_{13}H_5ON$. *B.* Aus ms-Thioacridon (s. und 4 Thln. rauchender Salpetersäure bei 240° (E., A., *J. pr.* [2] **64**, 488). — Citro gelbe Krystalle. Schmelzp.: über 360°. Sehr wenig löslich in organischen Mitteln. Sta in Alkalien leicht lösliche Säure. — Kaliumsalz. Rothe quadratische Blättchen.

ms-Thioacridol, ms-Thioacridon $C_{13}H_9NS$ =

oder

B. Aus Acridin durch Erhitzen mit Schwefel (Edinger, *B.* **33**, 3770; D.R.P. 120586; *C.* **1901** I, 1254). Aus Acridon (s. o.) und Schwefelphosphor (E., Arnold, *J. pr.* [2] **64**, 191). — *Darst.* Acridin (10 g) wird mit Schwefelblumen (2 g) 4 Stunden auf 190—195° erhitzt; das Product wird mit 2%iger Natronlauge ausgekocht, aus der die Hauptmenge des Thioacridols beim Erkalten, der Rest durch CO_2 ausfällt. Ausbeute: 85% (E., A., *J. pr.* [2] **64**, 196). — Braungelbe Nadeln mit 1 die bei 120° oder über Schwefelsäure wasserfrei, matt und braunroth werden. Schme 275°. Ziemlich löslich in Aceton, schwer in heissem Alkohol. Schwache Säure schwache Base. Löslich in Alkalien, unlöslich in Carbonaten. Aus der Lösung in c Salzsäure scheiden sich grüne Krystalle ab, die an der Luft HCl verlieren, violettb werden und dann $^1/_2$HCl enthalten. Oxydationsmittel liefern Acridon. Giebt mit Phosp pentachlorid bezw. Brom und rothem Phosphor 9-Chlor- bezw. 9-Brom-Acridin (S. (E., vgl. Kalle & Co., D.R.P. 122607; *C.* **1901** II, 448). Wird durch CH_3J bei 75— in Thioacridolmethyläther (s. u.) verwandelt; liefert mit CH_3J bei 150° ein jodhalt Product (graubraune Nadeln), das durch Soda in ein Gemisch von Acridon und Acr übergeht; bei 250° erhält man durch CH_3J nur jodwasserstoffsaures Acridin (E., A., *J.* [2] **64**, 484). Liefert in alkalischer Lösung mit Säurechloriden Thioester. Ist viel wen giftig als Acridin.

Thioacridolmethyläther $C_{14}H_{11}NS$ =

B. Aus Thioacridon (s. o.), Natriumäthylat und Methyljodid bei 40° bis 45°; durch CH_3J allein bei 75—80° (E., A., *J. pr.* [2] **64**, 481) — Grüngelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 113—114°. Leicht löslich in organischen Mitteln. Die Salze werden durch Wasser leicht gespalten. Wird durch siedende, alkoholische Salzsäure zu Acridon (s. o.) und Methanthiol (Spl. Bd. I, S. 127) zersetzt. — Chlorhydrat. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 198°. — $(C_{14}H_{11}NS)_2H_2PtCl_6$. Mikrokrystallinisches Pulver. — Nitrat. Schmelzp.: 117—118°. Schwer löslich in Wasser. — Sul Schmelzp.: 156—157°. Schwer löslich in Schwefelsäure. — Pikrat $C_{14}H_{11}NS.C_6H_3O$ Nadeln (aus Alkohol und Chloroform). Schmelzp.: 205°.

Benzyläther $C_{20}H_{15}NS = C_{13}H_8NS.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Thioacridon (s. o.), Natri äthylat und Benzylchlorid in siedendem Alkohol (E., A., *J. pr.* [2] **64**, 478). — Centim lange weissliche Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 109°. Leicht löslich organischen Mitteln. Liefert mit siedender Salzsäure Acridon (s. o.) und Benzylmercap (Hptw. Bd. II, S. 1052). Die Salze dissociiren mit Wasser leicht. — Chlorhyd

Blättchen. Schmelzp.: 140—141°. — $(C_{20}H_{15}NS)_2H_2PtCl_6$. Braungelber Nieder- — Nitrat. Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 106—107°. — Sulfat. Gelbbraune lle. Schmelzp.: 179—180°. — Pikrat $C_{20}H_{15}NS.C_6H_3O_7N_3$. Gelbbraune Nadeln kohol. Schmelzp.: 189—190°.

nzoat $C_{20}H_{13}ONS = C_{13}H_8NS.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Thioacridon (S. 246), in Natron- elöst, durch $C_6H_5.COCl$ in Gegenwart von Chloroform (E., A., *J. pr.* [2] **64**, 477). grüne Blättchen (aus Alkohol-Chloroform). Schmelzp.: 209°. Schwer löslich in l. Wird durch alkoholische siedende Natronlauge gespalten. — Pikrat $C_{20}H_{13}ONS.$ N_3. Grüngelbe Nadeln aus Chloroform. Schmelzp.: 190°.

henanthridin $\begin{matrix} C_6H_4.CH \\ \vdots \quad \ddot{} \\ C_6H_4\ N \end{matrix}$ (*S. 407—408*). *B.* Durch Erhitzen von o-Phenylbenz- (Spl. Bd. III, S. 48, Z. 24 v. o.) mit dem Vier- bis Fünffachen seines Gewichtes an k auf 280—300° (PICTET, GONSET, *C.* **1897** I, 418). Durch Destillation von ailin (Spl. Bd. II, S. 289) über ein rothglühendes Rohr (PI., G.).

odmethylat $C_{13}H_9N.CH_3J$ (*S. 407*). Liefert beim Erhitzen mit Alkalien N-Methyl- ridon (s. u.) und N-Methyldihydrophenanthridin (S. 236) (PI., PATRY, *B.* **35**, 2535).

erbindungen $C_{13}H_9ON$ (*S. 407—408*). b) *Phenanthridon $\begin{matrix} C_6H_4.CO \\ \vdots \qquad \vdots \\ C_6H_4.NH \end{matrix}$ (*S. 407*). *B.* Durch intramolekulare Umlagerung des Fluorenonoxims (Spl. Bd. III, beim Erhitzen auf 250—260° mit $ZnCl_2$ (PICTET, GONSET, *C.* **1897** I, 413). Pyro- h in geringer Ausbeute aus Benzanilid (Spl. Bd. II, S. 729) (PI., G.).

-Methylphenanthridon $C_{14}H_{11}ON = \begin{matrix} C_6H_4.CO \\ \vdots \qquad \vdots \\ C_6H_4.N.CH_3 \end{matrix}$ (*S. 408*). *B.* Durch Diazo- von Anthranilsäure-Methylanilid (Spl. Bd. II, S. 780—781) und Kochen der diazo- Lösung (PI., G., *C.* **1897** I, 414). Beim Erhitzen von Phenanthridinjodmethylat mit überschüssiger Natronlauge neben N-Methyldihydrophenanthridin (S. 236) TRY, *B.* **35**, 2535). Aus N-Methyldihydrophenanthridin durch spontane Oxydation Luft (PI., PA.). — Schmelzp.: 109°.

-Naphtochinolin, 1-Naphtochinolin:

(Formel: Ringschema mit Bezifferung 1–8 und α, β, γ, N)

—409) Zur Bezifferung und zur Constitution (Frage der n Bindungen) vgl.: CLAUS, *J. pr.* [2] **57**, 77 Anm., 85. — *stellung* gelingt in besserer Ausbeute, als nach [SKRAUP,], bei Gegenwart von Arsensäure als Oxydationsmittel m geringen Ueberschuss an Glycerin (CL., IMHOFF, *J. pr.*). — Angenehm riechende Base, mit überhitztem Wasser- üchtig. Schmelzp.: 51°. Kp: 351° (corr.). Brechungs- : PELLINI, LOI, *G.* **32** II, 200. — $C_{13}H_9N.HCl$. Schmelz- 00—213°. — *Platindoppelsalz. Schmilzt wasserfrei bei 224°. — $C_{13}H_9N.$ Schmelzp.: 213°. — $C_{13}H_9N.HNO_3$. Nadeln, im Krystallwasser bei 68° schmel- twässert bei 135—137°.

08, Z. 20 v. u. statt: „Man versetzt" lies: „Man verdünnt mit dem vierfachen Volumen Wasser und versetzt".

Naphtochinolinmethyliumsalze $C_{13}H_9N.CH_3X$ (*S. 408*). — Chlorid $C_{13}H_9N.$ + xH_2O(?). Krystalle. Schmelzp.: 133° (CL., I., *J. pr.* [2] **57**, 71). — *Jodid CH_3J (*S. 408, Z. 3 v. u.*). Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 179° (CL., I.). — Sulfat $.CH_3)_2SO_4 + xH_2O$(?). Weisse Nädelchen. Schmelzp.: 162°. — Bichromat $.CH_3)_2Cr_2O_7$. Rothe Nadeln, bei 190° sich zersetzend (CL., I.).

lösliche Nebenproduct (aus Alkohol schwach gelbe Nadeln, Schmelzp.: 188°) giebt Nitrat vom Schmelzp.: 173°.

1-Naphtochinolinsulfonsäuren $C_{13}H_9O_3NS = NC_{13}H_8(SO_3H)$. a) Sulfonsäure *B.* Beim Eintragen der fein zerriebenen Base oder ihres Sulfats in gekühlte rauch Schwefelsäure (CLAUS, IMHOFF, *J. pr.* [2] **57**, 79). — Weisser krystallinischer Niederschl Unlöslich in Wasser. Schmilzt bis 300° nicht. — Salze: Kaliumsalz, Natriumsa Silbersalz $Ag.C_{13}H_8O_3NS$. Löslich in kaltem Wasser. — Baryumsalz. Fast un lich in Wasser.

Methylester $C_{14}H_{11}O_3NS = C_{13}H_8NSO_3.CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz (s. o.) CH_3J (CL., I.). — Nadeln. Schmelzp.: 127°.

Chlorid $C_{13}H_8O_2NClS = NC_{13}H_8.SO_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen des trockenen Natri salzes (s. o.) mit überschüssigem PCl_5 auf 130—140° (CL., J.). — Gelbe krystallini Masse. Schmelzp.. gegen 116°.

Amid $C_{13}H_{10}O_2N_2S = NC_{13}H_8.SO_2.NH_2$. Krystalle. Schmelzp.: gegen 225° (CL.,

b) Sulfonsäure(5). *B.* Aus 1-Naphtylaminsulfonsäure(5) (Spl. Bd. II, S. 343) d Behandlung mit Glycerin, Nitrobenzol und Vitriolöl (RUDOLPH, D.R.P. 110175; *C.* **1900** II, 461). — Giebt mit rauchender Schwefelsäure eine Disulfonsäure.

N-Methyl-1-Naphtochinolon $C_{14}H_{11}ON$ =
B. Aus Naphtochinoliumethyliumjodid (S. 247) durch Oxydation mit Ferricyankalium oder auch mit HgO (CLAUS, IMHOFF, *J. pr.* [2] **57**, 77). — Aus Alkohol Nadeln mit grüner Färbung. Schmelzp.: 174—175°. Unlöslich in verdünnter Salzsäure, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. — $(C_{14}H_{11}ON.HCl)_2PtCl_4$. Sehr unbeständig. Schmilzt unter Zersetzung bei 260—265°.

3-Oxy-1-Naphtochinolin $C_{13}H_9ON = HO.C_{13}H_8N$. *B.* Durch Verschmelzen Sulfonsäure(3) (s. o.) mit Alkali (CL., I., *J. pr.* [2] **57**, 82). — Aus Alkohol Nadeln, gegen 270° unter Zersetzung schmelzen. — $C_{13}H_9ON.HCl$. Orangegelbe Nädelchen.

Dioxy-1-Naphtochinolin $C_{13}H_9O_2N = (HO)_2C_{13}H_7N$. *B.* Aus α-Naphtochin disulfonsäure [s. o. die Sulfonsäure(5)] durch Erhitzen mit hochprocentigem Natron 200—220° (RUDOLPH, D.R.P. 110175; *C.* **1900** II, 461). — Schmilzt bei 290—295° Dunkelfärbung. In Wasser sehr wenig löslich, mit gelber Farbe löslich in Natronl und wässeriger Sodalösung. Das intensiv gelb gefärbte salzsaure Salz lässt sich wässeriger Lösung aussalzen. Liefert mit Nitrosoverbindungen secundärer und terti aromatischer Amine basische Farbstoffe (R., D.R.P. 110603, 110604; *C.* **1900** II, 303,

4) ***β-Naphtochinolin, 2-Naphtochinolin:***
(*S. 409—410*). Zur Bezifferung und zur Constitution vgl.: CLAUS, *J. pr.* [2] **57**, 77 Anm., 85. — Brechungsvermögen: PELLINI, LOI, *G.* **32** II, 201. — Sulfat $C_{13}H_9N.H_2SO_4$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol + Schwefelsäure). Schmelzp.: 90°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (MARCKWALD, DETTMER, *B.* **35**, 297).

*2-Naphtochinolinalkyliumsalze (*S. 409*). Durch Einwirkung von Alkalien auf die Alkyliumsalze entstehen unbeständige ätherlösliche Basen, aus deren ätherischer Lösung durch Ausschütteln mit Säuren die Alkyliumsalze wieder zurückgewonnen wer Die alkalischen Lösungen dagegen, welche aus den Alkyliumhalogeniden durch Sil oxyd erhalten werden, geben ohne Zusatz von Alkali nichts an Aether ab (CL., BE *J. pr.* [2] **57**, 49).

***2-Naphtochinolinmethyliumsalze** $C_{13}H_9N.CH_3X$ (*S. 409*). Chlorid $C_{13}H$ $CH_3Cl + 2H_2O$. *B.* Aus dem Jodid (s. u.) mit frischgefälltem AgCl oder aus Ammoniumbase des Naphtochinolins durch Neutralisation mittels HCl (CL., B., *J. pr.* **57**, 50). Farblose Krystalle. Schmilzt im Krystallwasser bei 138—140°, getrocknet 236°. — *Jodid $C_{13}H_9N.CH_3J + 2H_2O$ (*S. 409, Z. 10 v. u.*). *B.* Schon bei gew licher Temperatur durch 24-stdg. Stehen beider Componenten im verschlossenen Ge Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 186°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (CL., — Sulfat $(C_{13}H_9N.CH_3)_2SO_4 + xH_2O$. Durch Zerreiben des Jodids (s. o.) mit der valenten Menge Silbersulfat bei Gegenwart von etwas warmem Wasser oder war Alkohol. Klebrige gelbliche Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (CL., B.) Bichromat $(C_{13}H_9N.CH_3)_2Cr_2O_7 + 2H_2O$. Gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 282° (Zersetzung) (CL., B.).

2-Naphtochinolinäthyliumsalze $C_{13}H_9N.C_2H_5X$. Bromid $C_{13}H_9N.C_2H_5Br + x$ *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen der Componenten auf 95° (CL., B., *J. pr.* [2] **57**, 52).

ystalle, die aus $C_2H_5.OH$ und $CH_3.OH$ mit Krystallalkohol, aus Amylalkohol ohne auskrystallisiren. Nädelchen. Schmelzp.: 238°. — Bichromat $(C_{13}H_9N.$ $O_7 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus kaltem Wasser). Schmelzp.: 212°.

aphtochinolinbenzyliumsalze $C_{13}H_9N.C_7H_7X$. Chlorid $C_{13}H_9N.C_7H_7Cl$ + Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 196° (CL., B.). — Bichromat $(C_{13}H_9N.C_7H_7)_2$ $2H_2O$. Gelber Niederschlag. Schmelzp. (nach dem Entwässern): 200° (unter g) (CL., B.).

lor-2-Naphtochinolin $C_{13}H_8NCl$. *B.* Durch Einwirkung von PCl_5 auf -β-Naphtochinolon (s. u.) (O. FISCHER, *B.* **32**, 1807). — Nadeln (aus verdünntem Schmelzp.: 118°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

rom-2-Naphtochinolin $C_{13}H_8NBr$. Nadeln. Schmelzp.: 117—118°. Ziemlich Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser. Oxydation mit re führt zur 5-Bromchinolinsäure (Hptw. Bd. IV, S. 161) (CLAUS, BESSELER, 57, 60).

rmethylat $C_{13}H_8NBr.CH_3Cl + xH_2O$. Krystallinische Masse. Schmelzp.: 237°

methylat $C_{13}H_8NBr.CH_3J + 1\frac{1}{2}H_2O$. Gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 225° (CL., B.).

ro-2-Naphtochinolin $C_{13}H_8O_2N_2 = NC_{13}H_8(NO_2)$. *B.* In die unter 0° ab- Lösung von 10 Gew.-Thln. der Base in 40 Gew.-Thln. H_2SO_4 wird unter Kühlung isch von $7\frac{1}{2}$ Thln. HNO_3 und 15 Gew.-Thln. H_2SO_4 eingetragen (CL., B., *J. pr.*). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 165°. Oxydation mit Chromsäure Chinolinsäure (S. 122) bezw. Nikotinsäure (S. 108).

rmethylat $NO_2.C_{13}H_8N.CH_3Cl$. Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: , B.).

methylat $NO_2.C_{13}H_8N.CH_3J + 2H_2O$. *B.* Erst beim mehr- Erwärmen der Componenten auf 100° (CL., B.). — Gelbe Schmelzp.: 210° (unter Zersetzung).

ethyl-β-Naphtochinolon $C_{14}H_{11}ON$ = dem Naphtochinolinmethyliumjodid (S. 248) durch Oxydation icyankalium in alkalischer Lösung (CLAUS, BESSELER, *J. pr.*). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). Schmelzp.: 188° rsetzung).

-2-Naphtochinolinsulfonsäuren $C_{13}H_9O_4NS = NC_{13}H_7(OH)(SO_3H)$. *B* Durch von β-Aminonaphtolsulfonsäuren, bei denen die Aminogruppe einerseits, die - und die Sulfo-Gruppe andererseits auf die zwei Benzolringe des Naphtalins sind, mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol (Basler Chem. Fabrik, D.R.P. *C.* **1899** I, 1261).

Anthrapyridin (*S. 410*). Chinon *s. Hptw. Bd. IV, S. 186.*

Anthrapyridin (*S. 410*). Chinon *s. Hptw. Bd. IV, S. 186.*

e $NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>CH_2$. **Carbazoacridon** $NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>CO$ *s. Hptw. Bd. III, S. 241.*

enzophenylnitril" $C_6H_5.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{N}$? *s. Hptw. Bd. III, S. 184.*

rbindungen $C_{13}H_9ON$ (*S. 410—411*). b) *Phenylindoxazen $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{C(C_6H_5)}>N$ *B.* {.... (CATHCART, V. MEYER, ...;} D.R.P. 65826; *Frdl.* **III**, 994).

-Phenylbenzoxazol $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{O}>C.C_6H_5$ *s.* **Benzenylaminophenol,** *Hptw.*

das entsprechende **p-Aethoxyderivat** *s.* **Verbindung** $C_{15}H_{13}ONS$, *Hptw. Bd. II, S. 15..* *Z. 26 v. o.*

p-Aethoxybenzenyl-2-Amino-5-äthoxythiophenol $C_{17}H_{17}O_2NS$ = C_2H_5... $C_6H_3<^{S}_{N}>C.C_6H_4.O.C_2H_5$ *s. Spl. Bd. II, S. 915.*

p-Sulfäthylbenzenylaminothiophenol $C_6H_4<^{S}_{N}>C.C_6H_4.S.C_2H_5$ *s. Hptw. Bd.* ... *S. 1542, Z. 1 v. o.*

3. *Basen $C_{14}H_{11}N$ (*S. 411—417*).

1) ****α-Naphtochinaldin*** $C_{10}H_6<^{CH:CH}_{N=C.CH_3}$ (*S. 411*). ***α*-Naphto-Py-4-Oxychinal**... $C_{14}H_{11}ON$ = $C_{10}H_6<^{C(OH):CH}_{N\quad C.CH_3}$ (*S. 411*). {*B.* .... *α*-Naphtyl-*β*-Aminocrotonsäure... .... (Conrad, Limpach, *B.* **21**, 531}; vgl. D.R.P. 42276; *Frdl.* I, 204).

2) ****β-Naphtochinaldin:*** (*S. 411—412*). ***β*-Naphto-Py-4-Oxychinaldin** $C_{14}H_{11}ON$ = $C_{10}H_6<^{C(OH):CH}_{N\quad C.CH_3}$ (*S. 412*). {*B.* .... (Conrad, Limpach, *B.* **21**, 532}; vgl. D.R.P. 42276; *Frdl.* I, 204).

Oxy-*β*-Naphtochinaldinsulfonsäure $C_{14}H_{11}O_4NS$ = $(SO_3H)(OH)C_6H_3:C_4H_2<^{CH:CH}_{N\quad C.CH_3}$. *B.* Aus 7-Aminonaphtol-1-Sulfonsäure(3) (Spl. Bd. II, S. ...) durch Einwirkung von Paraldehyd (Spl. Bd. I, S. 471) oder Acetaldehyd (Fröhlich, D.R.P. 93695; *Frdl.* IV, 618). — $Na.C_{14}H_{10}O_4NS + 5H_2O$. Blättchen. — $Ca(C_{14}H_{10}O_4NS)_2$ + $6^1/_2H_2O$. — $Ba(C_{14}H_{10}O_4NS)_2 + 6^1/_2H_2O$.

5) ****Pr-2-Phenylindol, α-Phenylindol*** $C_6H_4<^{CH}_{NH}>C.C_6H_5$ (*S. 412—414*). {*B.* ... Verbindung von Acetophenon und Phenylhydrazin mit $ZnCl_2$ auf 180° (E. Fischer, *A.* **2**.. 133}; vgl. D.R.P. 38784; *Frdl.* I, 153). — Schmelzp.: 187°. Liefert mit Benzodiazoni.. chlorid das Benzolazo-*α*-Phenylindol (Spl. zu Bd. IV, S. 1487) (Plancher, Soncini, *G.* **3**.. 462). Wird durch CH_3J in das N-Methylderivat des Methyl-Phenyl-Methylenindolins (S. .. verwandelt (Pl., *G.* **28** II, 391). Ueberführung in basische Farbstoffe durch Condensation .. Tetraäthyldiaminothiobenzophenon u. s. w.: Bayer & Co., D.R.P. 127245; *C.* **1902** I, ..

***Chlor-2-Phenylindole** $C_{14}H_{10}NCl$ (*S. 413*). b) 2-p-Chlorphenylin.. $C_6H_4<^{CH}_{NH}>C.C_6H_4Cl$. *B.* 4-Chlor-1[1]-Bromacetophenon (Spl. Bd. III, S. 93) wird .. siedendes Anilin eingetragen (Collet, *Bl.* [3] **21**, 66). — Farblose Blättchen. Schmelzp.: 201—202°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

c) 5-Chlor-2-Phenylindol: *B.* Aus Acetophenon-p-Chlorphenylhydrazon durch $ZnCl_2$ (B. & Co., D.R.P. 127245; *Frdl.* VI, 238). — Schmelzp.: 196°.

2-p-Bromphenylindol $C_{14}H_{10}NBr$ = $C_6H_4<^{CH}_{NH}>C.C_6H_4.Br$. *B.* Analog .. 2-p-Chlorphenylindol (s. o.) (Collet, *Bl.* [3] **21**, 67). — Farblose Blättchen. Schme.. 208—209°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

***Nitroso-*α*-Phenylindol** $C_{14}H_{10}ON_2$ = $C_6H_4<^{C(:N.OH)}_{N}>C.C_6H_5$ (*S. 413, Z. 18* ..) (Zur Constitution vgl.: Angeli, Angelico, *G.* **30** II, 268.) *B.* Durch Einwirkung .. Isoamylnitrit auf *α*-Phenylindol in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (S.. Angelico, *G.* **29** II, 51). — Schmelzp.: 250°. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ ent.. 3-Nitro-2-Phenylindol (S. 251) und Benzoyl-o-Aminobenzoësäure (Spl. Bd. II, S. 786) (A., ..

Acetylderivat $C_{16}H_{12}O_2N_2$ = $C_6H_4<^{C(:N.O.CO.CH_3)}_{N}>C.C_6H_5$. *B.* Bei der .. wirkung von etwas überschüssigem Essigsäureanhydrid auf Nitroso-Phenylindol (s. o.) .. Angelico, *G.* **29** II, 52). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 121°.

Benzoylderivat $C_{21}H_{14}O_2N_2$ = $C_6H_4<^{C(:N.O.CO.C_6H_5)}_{N}>C.C_6H_5$. Aus siedend.. Benzol stark roth gefärbte Nadeln. Schmelzp.: 151—152°. Löslich in Alkohol, sch.. löslich in Petroleumäther (Sp., A., *G.* **29** II, 53).

Dinitro-Phenylindol $C_{14}H_9O_4N_3 = NO_2.C_6H_3<\begin{smallmatrix}C.NO_2\\NH.C.C_6H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Neben der
[…]verbindung (s. o.) bei der Einwirkung von HNO_3 auf die essigsaure Lösung
[…]o-Phenylindols, glatter aus Phenylindol (20 g), gelöst in Essigsäure (125 ccm),
Einwirkung von zunächst 10 g $NaNO_2$ und darauf von 50 ccm Salpetersäure
(A., A., *G.* **30** II, 279). — Gelbe Schuppen. Schmelzp.: über 280°.

[…]1,2-Methylphenylindol $C_{15}H_{13}N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH\\N(CH_3)\end{smallmatrix}>C.C_6H_5$ (*S. 413*). |*B.* ....
[…]*nmethylphenylhydrazon* .... (Degen, *A.* **236**, 155;| vgl. D.R.P. 38784; *Frdl.*
— Durch Condensation mit Diaminobenzophenon und dessen Derivaten entstehen
[…]en von violetten bis blauen Farbstoffen (Bayer & Co., D.R.P. 128660; *C.*
[…]610).

[…]hlor-1-Methyl-2-Phenylindol $C_{15}H_{12}NCl = C_6H_3Cl<\begin{smallmatrix}CH\\N(CH_3)\end{smallmatrix}>C.C_6H_5$. *B.*
[…]nwirkung von $ZnCl_2$ auf das Hydrazon aus unsymmetrischem Methyl-p-Chlor-
[…]drazin und Acetophenon (B. & Co., D.R.P. 128660; *C.* **1902** I, 610). — Gelb-
[…]ystalle (aus 90%igem Alkohol). Schmelzp.: 109°.

[…]thyl-2-Phenylindol $C_{16}H_{15}N = C_{14}H_{10}N.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von
[…] das Hydrazon aus unsymmetrischem Aethylphenylhydrazin und Acetophenon
[…] D.R.P. 128660; *C.* **1902** I, 610). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 86°.

[…]itro-1-Aethyl-2-Phenylindol $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(NO_2)\\N(C_2H_5)\end{smallmatrix}>C.C_6H_5$. *B.* Beim
[…] von 1 g 3-Nitro-2-Phenylindol (s. o.) mit einer alkoholischen Lösung von 0,1 g
[…]und 0,66 g C_2H_5J (Angeli, Angelico, *G.* **30** II, 279). — Gelbe Nadeln. Schmelz-
[…]6°. Wird durch Alkali nicht angegriffen, reagirt nicht mit Hydroxylamin.

[…]Dinitro-1-Aethyl-2-Phenylindol $C_{16}H_{13}O_4N_3 = NO_2.C_6H_3<\begin{smallmatrix}C.NO_2\\N(C_2H_5).C.C_6H_5\end{smallmatrix}$.
[…] Erhitzen von 1 g 3,x Dinitro-Phenylindol (s. o.) mit 10 g Alkohol, 0,1 g Natrium
[…] C_2H_5J (A., A., *G.* **30** II, 280). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 221°. Liefert
[…]olischem Kali die entsprechende Azoxyverbindung, mit Hydroxylamin an-
[…] ein Nitrosohydroxylamino-3-Nitro-1-Aethyl-2-Phenylindol.

[…]Phenylindol $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(C_6H_5)\\NH\end{smallmatrix}>CH$ (*S. 414*). **2-Oxyderivat, Pr-3-Phenyl-**
[…]n(2) $C_{14}H_{11}ON = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH(C_6H_5)\\NH\end{smallmatrix}>CO$. *B.* Aus dem Phenylhydrazid der
[…]gsäure mit Kalk bei 190—200° (Brunner, *M.* **18**, 547). — Röthliche mikro-
[…]ische Blättchen. Schmelzp.: 183°. Unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in
[…]. Reducirt Kaliumpermanganat und ammoniakalische Silberlösung, aber nicht
[…]he Lösung, mit der es einen weisslichen Niederschlag giebt. Mit conc. Schwefel-
[…] K_2CrO_4: dunkelbraune Farbe.

[…]yldorivat $C_{16}H_{13}O_2N = C_{14}H_{10}(C_2H_3O)ON$. *B.* Aus Pr-3-Phenylindolinon (s. o.)

***Verbindungen** $C_{14}H_{11}ON$ und Oxyderivate derselben (*S. 417*). c) **5-Methy**
2-Phenylbenzoxazol $C_{14}H_{11}ON = H_3C\cdot C_6H_3{<}^{O}_{N}{>}C.C_6H_5$ *s.* **Benzenyl-3-Ami**
kresol(4), *Spl. Bd. II, S. 741.*

d) **6-Methyl-2-Phenylbenzoxazol** $C_{14}H_{11}ON = H_3C\cdot C_6H_3{<}^{O}_{N}{>}C.C_6H_5$. **Ox**
derivat *s.* **Benzenyl-4-Aminoorcin,** *Spl. Bd. II, S. 742.*

e) **Phenyloxycumarazin** $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_4{<}^{O-C(C_6H_5)(OH)}_{CH:N}$ *s. Spl. Bd. III, S.*

Verbindungen $C_{14}H_{11}NS$. a) **μ-Phenylphenpenthiazol** $C_6H_4{<}^{CH_2.S}_{N\ -C.C_6H_5}$
B. Beim Erhitzen eines innigen Gemisches aus 8 g o-Benzaminobenzylchlorid mit P₂S₅ erst auf 100°, dann ½ Stunde auf 145° (GABRIEL, POSNER, *B.* **27**, 3523). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. bromwasserstoffsaurem o-Aminobenzylbromid mit Thiobenz… erst auf 100°, dann 15 Minuten auf 160° (G., P.). — Nadeln aus Holzgeist. Schmelzp.: 55—58°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol. — **Pikrat.** Nadeln. Schmelzp.: 176—177°.

μ-p-Methoxyphenylphenpenthiazol $C_{15}H_{13}ONS = C_6H_4{<}^{CH_2.S}_{N\ \ C.C_6H_4.O.CH_3}$
Hptw. Bd. IV, S. 420.

b) **3-Phenylbenzoparathiazin, Phen-α-Phenylpazthin** $C_6H_4{<}^{N:C.C_6H_5}_{S.CH_2}$
B. Aus Phenacylbromid und o-Aminothiophenol (UNGER, *B.* **30**, 609). — Hellge… doppeltbrechende Würfel (aus Nitrobenzol + Alkohol). Schmelzp.: 283°. Krystalli… auch aus Epichlorhydrin (U., GRAFF, *B.* **30**, 2396). Sehr wenig löslich; unlöslich in K… lauge und Salzsäure. Wird von Essigsäureanhydrid, $POCl_3$ und salpetriger Säure n… verändert, von P + HJ bei 160° in Anilin, H_2S und Aethylbenzol(?) gespalten.

c) **2-Phenylbenzoparathiazin** $C_6H_4{<}^{N:CH}_{S.CH.C_6H_5}$. **3-Oxyderivat, α-Phen…**
ketodihydrobenzo-p-thiazin $C_{14}H_{11}ONS = C_6H_4{<}^{NH.CO}_{S-CH.C_6H_5}$. *B.* Aus Phen…
bromessigsäure und o-Aminothiophenol (UNGER, GRAFF, *B.* **30**, 2396). — Nadeln a… Benzol. Schmelzp.: 204°. Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol. Die zunächst fa… lose Lösung in conc. Schwefelsäure färbt sich bei längerem Stehen kirschroth.

d) **Benzenyl-4-Aminothiokresol(3)** $C_6H_5.C{<}^{S}_{N}{>}C_6H_3\cdot CH_3$ *s. Hptw. Bd. II, S. 15…*

p-Aethoxybenzenyl-4-Aminothiokresol(3) $C_2H_5.O.C_6H_4.C{<}^{S}_{N}{>}C_6H_3\cdot CH_3$
Verbindung *$C_{16}H_{15}ONS$, Hptw. Bd. II, S. 1541, Z. 25 v. u.*

4. *Basen $C_{15}H_{13}N$ (*S. 417—420*).

4) ****Pr-2-Phenyl-p-Toluindol, 2-Phenyl-5-Methylindol*** $H_3C.C_6H_3{<}^{NH}_{CH}{>}C.C_6H_5$ (*S. 417*). *B.* Aus dem Acetophenon-p-Tolylhydrazon durch $ZnCl_2$ (BAYER & Co., D.R.P. 127245; *C.* **1902** I, 154). — Schmelzp.: 213°.

N-Methylderivat $C_{16}H_{15}N = C_{15}H_{12}N.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von $ZnCl_2$ a… das Hydrazon aus α-Methyl-α-p-Tolylhydrazin (Spl. zu Bd. IV, S. 804) und Acetophenon (B. & Co., D.R.P. 128660; *C.* **1902** I, 610). — Farblose Blättchen (aus 90%igem Alkohol). Schmelzp.: 124°. Mit Wasserdampf schwer flüchtig.

N-Aethylderivat $C_{17}H_{17}N = C_{15}H_{12}N.C_2H_5$. *B.* Analog dem N-Methylderivat (s. o.) (B. & Co., D.R.P. 128660; *C.* **1902** I, 610). — Farbloses Krystallpulver (aus Alkohol). Wird an der Luft schwach rosa. Schmelzp.: 72°. Fichtenspahnreaction violett.

…rentetrahydrochinolylharnstoff $C_{22}H_{20}ON_2 = C_{16}H_{14}N.CO.NH.C_6H_5$. …ahydrochinolin und Phenylisocyanat in eisgekühltem Aether (D., St., …nokline Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 208° (corr). Unlöslich … löslich in Aether und Petroleumäther, leicht in Aceton und

…*-Aminothio-1,3-Xylenol(5)*

$$\text{CH}_3\text{-}C_6H_4\text{-}C(=N)\text{-}S\text{-}C_6H_2(CH_3)_2 \quad (\text{ring: } C_6H_4 \cdot C \overset{N}{\underset{S}{\diagup\!\diagdown}} C_6H_2 \cdot CH_3)$$

… Isodehydrothioxylidins (20 g) …g durch Destillation. Aus… *pr.* [2] 65, 152). — Gelbe … Riecht (frisch destillirt) … in Alkohol, unlöslich … mit conc. Salpetersäure zwei Mononitroverbindungen …trennt werden.

…ylbenzenyl-Aminothioxylenol $C_{16}H_{14}O_2N_2S$. a) α-Verbindung … $S\!>\!C_6H(CH_3)_2(NO_2)$. *B.* Aus m-Methylbenzenyl-Aminothioxylenol durch … conc. Salpetersäure neben der β-Verbindung (s. u.). Ausbeute: 13 g aus 15 g (Sch., T., *J. pr.* [2] 65, 153). — Gelblichweisse Stäbchen aus Alkohol. Schmelzp.: 152°. Schwer löslich in siedendem, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

b) β-Verbindung. *B.* Neben der α-Verbindung (s. o.) als in Alkohol leicht lösliches Product oder aus dem Diazoniumchlorid des Nitroisodehydrothioxylidins durch siedenden Alkohol (Sch., T., *J. pr.* [2] 65, 153). — Goldgelbe Nadeln (aus Benzol durch Petroleumäther) Schmelzp.: 146°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Schwache Base. Wird aus den Lösungen in conc. Säuren durch Wasser gefällt.

6. *Basen $C_{17}H_{17}N$ (*S. 421*).

S. 421, Z. 8 v. o. statt: „**Isobutylacridin**" *lies:* „**9-Isobutylacridin**".

Difurfuralnortropan $C_{17}H_{17}O_3N = $

```
CH2—CH—C:C5H4O
|    NH  CH2
CH2—CH—C:C5H4O
```

. **Difurfuraltropinon**

$C_{18}H_{17}O_3N = $

```
CH2—CH———C:C5H4O
    N(CH3)  CO
CH2—CH———C:C5H4O
```

, *s. Spl. Bd. III, S. 613.*

6a. Hexamethylacridin $C_{19}H_{21}N = C_6H(CH_3)_3<\overset{CH}{\underset{N}{\vdots}}>C_6H(CH_3)_3$.

B. Aus Pseudocumidin und Methylenjodid durch Erhitzen mit überschüssigem Kaliumcarbonat (Senier, Goodwin, *Soc.* 81, 285). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 221—222°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, löslich in Chloroform und Ligroïn. Sublimirt ohne Zersetzung. Die Lösungen zeigen grüne Fluorescenz. — Chlorhydrat. Rothe Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen. — $C_{19}H_{21}N.HgCl_2$. Dunkelrothe, gelb schimmernde Nadeln. — $(C_{19}H_{21}N)_2H_2PtCl_6$. Scharlachrothe Nadeln. Wird durch heisses Wasser oder Alkohol zersetzt. — $C_{19}H_{21}N.HAuCl_4$. Pulver. — Dichromat $C_{19}H_{21}N.H_2Cr_2O_7$. Dunkelrothe Krystalle. — Nitrit. Hellgelbes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen. — $C_{19}H_{21}N.HNO_3$. Scharlachrothe Nadeln. Schmelzp.: 163—164° (unter Zersetzung). — Pikrat $C_{19}H_{21}N.C_6H_3O_7N_3$. Braune federartige Krystalle. Schmelzp.: 200—202°.

Tribromhexamethylacridin $C_{19}H_{18}NBr_3 = C_6Br(CH_3)_3<\overset{CBr}{\underset{N}{\vdots}}>C_6Br(CH_3)_3$. *B.* Aus der Base durch Einwirkung von Bromdampf (S., G., *Soc.* 81, 287). — Rothe Substanz.

Dinitrohexamethylacridin $C_{19}H_{19}O_4N_3 = C_{19}H_{19}(NO_2)_2N$. *B.* Aus der Base und conc. Salpetersäure (S., G., *Soc.* 81, 286). — Gelbes Pulver. Schmelzp.: 85—87°.

I. *Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-17}N$ (*S. 421—423*).

3. *2-(α)-Methyl-β-Naphtocinchoninsäure $C_{15}H_{11}O_2N + H_2O =$

$C_{10}H_6<\overset{C(CO_2H):CH}{\underset{N=\!=\!=C.CH_3}{}}$ $+ H_2O$ (*S. 422—423*).

* ***Verbindungen*** $C_{15}H_{13}NS$ (*S. 419—420*). c) D i p h e n y l d i h y d r o t h i

$(C_6H_5)_2C$ — S
$CH_2.N:CH$. **2,4-Diketo-5,5-Diphenyltetrahydrothiasol** $C_{15}H_{11}O_2$

$(C_6H_5)_2C$ — S
$CO.NH.CO$. *B.* Durch Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf Triphenylp thiohydantoin (Wheeler, Johnson, *Am. Soc.* **24**, 690). — Farblose Prismen. Schm 144—145°.

5. *Basen $C_{16}H_{15}N$ (*S. 420—421*).

5) ***2-Methylen-3-Methyl-3-Phenylindolin*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)(C_6H_5)}{NH}>C:CH_2$

2-Methyl-2-Phenyl-3-Methylenindolin $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:CH_2)}{NH}>C(CH_3)(C_6H_5)$. **N-Me derivat** $C_{17}H_{17}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)(C_6H_5)}{N(CH_3)}>C:CH_2$ oder $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:CH_2)}{N(CH_3)}>C(CH_3)(C$ *B.* Das Jodhydrat entsteht durch Einwirkung von CH_3J auf α-Phenylindol (S (Plancher, *G.* **28** II, 395). — Schmelzp.: 104—105° aus Petroleumäther. Wird Zinn und Salzsäure zum N-Methylderivat des Dimethylphenylindolins (S. 240) re — $C_{17}H_{17}N.HJ$. Schmelzp.: 226—227°. — $(C_{17}H_{17}N)_2H_2PtCl_6$. Schmelzp.: 223—22

Ketonartiges Acetylderivat $C_{19}H_{19}ON = NC_{16}H_{15}(:CH.CO.CH_3)$?. *B.* Aus N-Methylderivat (s. o.), Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Pl., *G.* **28** II, 39 Trikline (Boeris) Krystalle (aus Essigester). Schmelzp.: 142°. Beständig gegen KO

Ketonartiges Benzoylderivat $C_{24}H_{21}ON = NC_{16}H_{15}(:CH.CO.C_6H_5)$?. *B.* Au N-Methylderivat (s. o.) und Benzoylchlorid + NaOH (Pl., *G.* **28** II, 399). — Kr (aus Essigester). Schmelzp.: 141°.

6) ***9-Isopropylacridin*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C.CH(CH_3)_2}{N}>C_6H_4$. **9¹-Oxy-9-Isopropylacridin** C_{16}

$= C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C.CH(CH_2.OH).CH_3}{N}>C_6H_4$. *B.* Durch 27-stdg. Erhitzen von 5 g ms-Aethylacridin mit 20 ccm 40%iger Formaldehydlösung im Wasserbade (Königs, *B.* **32**, 3609). — Kryställchen aus Essigester. Schmelzp.: 183°. Schwer löslich in Alkohol und A leichter in Methylalkohol, ziemlich leicht in Chloroform. In verdünnter Salzsäu tiefgelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz löslich. — $(C_{16}H_{15}ON)_2H_2PtCl_6$. Orang Nädelchen. Schmilzt gegen 225° unter Zersetzung. Schwer löslich. — G o l d s a l z. (aus verdünnter Salzsäure).

9-Dioxyisopropylacridin $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C.CH(CH_2.OH)_2}{N}>C_6H_4$. *B.* 9-Aethylolacridin (S. 253) durch Erhitzen von ms-Methylacridin mit Formaldehyd (K., *B.* **32**, 3608). — Schwefelgelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 194° (unte setzung). — G o l d s a l z. Nädelchen. Ziemlich schwer löslich.

7) ***Fluorentetrahydrochinolin*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{}>C_9H_9N$. *B.* Durch Reductio Fluorenchinolin (S. 271) mit Zinn + rauchender Salzsäure (Diels, Stäulin, *B.* **35**, — Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 143° (corr.). Leicht löslich in Aether, A Benzol und Chloroform, unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn. Die alkoh Lösung fluorescirt blau. Die gelblichgrüne Lösung in conc. Schwefelsäure färb beim Erwärmen röthlich, nach dem Erhitzen auf 150° und Zufügen eines Tropfe petersäure grün, dann rothgelb. Verdünnte Salpetersäure löst mit blauer, nac Erwärmen rother Färbung. $FeCl_3$, $K_2Cr_2O_7$ oder Chlorkalk rufen in den neutrale schwach sauren Lösungen eine indogoblaue Färbung hervor, die bald violett wi dann einem schmutzig braunen Niederschlag Platz macht. — C h l o r h y d r a t. S Löslich in ca. 350 Thln. kaltem, bezw. 16 Thln. siedendem Wasser. Die sa Lösung färbt den Fichtenspahn feuerroth. — P l a t i n s a l z. Hellorangefarbene N Kaum löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol. — N i t r a t. Spiesse. l löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Nitroso-Fluorentetrahydrochinolin $C_{16}N_{14}ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{}>C_9H_8N(NO)$. rothe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 162° (corr.). Sehr leicht löslich in Chlo Aceton und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Lösung i Schwefelsäure grünlichgelb (D., St., *B.* **35**, 3280).

[illegible] der fünfzigsten Lieferung.

[illegible] 00—426 des Hauptwerkes.

[illegible] N_2 = $NC_{14}H_{10}(CO.NH.C_{10}H_7)$. *B.* Als Nebenproduct beim [illegible] säure (Spl. Bd. I, S. 235—236) mit β-Naphtylamin (Spl. Bd. II, [illegible] Lösung (TIEMANN, *B.* **31**, 3325). — Schmelzp.: 230—232°.

[illegible] N (*S. 423*).

[illegible] *carbonsäure(2)* $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_2.C_6H_5)}{NH}>C.CO_2H$. Aethylester [illegible] $NO_2(C_2H_5)$. *B.* Durch Kochen des Benzylbrenztraubensäurephenyl[illegible] Bd. IV, S. 697) mit 10%iger alkoholischer Schwefelsäure (W. Wi[illegible] [illegible], *B.* **31**, 555). — Krystalle (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: [illegible]

[illegible] -**Oxyisocarbostyril-3-Phtaloylsäure** $C_{17}H_{11}O_5N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.CH.CO.C_6H_4.CO_2H}{CO.NH}$

[illegible] *S. 269.*

[illegible] **-Nonylnaphtocinchoninsäure** $C_{23}H_{27}O_2N = C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2H)}{N:C(C_9H_{19})}>CH$. *B.* Aus [illegible] (Hptw. Bd. I, S. 956), β-Naphtylamin (Spl. Bd. II, S. 330) und Brenztraube[illegible] (Spl. Bd. I, S. 235—236) (STEPHAN, *J. pr.* [2] **62**, 525). — Krystalle (aus verdünnt[illegible] Alkohol). Schmelzp.: 237°.

2. *Dicarbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-17}N$ (*S. 423—424*).

***Naphtochinolin**-α,γ-**Dicarbonsäure** $C_{15}H_9O_4N$ (*S. 423—424*).

2) *β-*Säure:*
(*S. 424*). *B.* Durch Condensation von Glyoxylsäure (Spl. Bd. II, S. 268—269), Brenztraubensäure (Spl. Bd. I, S. 235—236) und β-Naphtylamin (Spl. Bd. II, S. 330) in absolut-alkoholischer Lösung bei Wasserbadwärme (DOEBNER, GLASS, *A.* 317, 153). — Kaum löslich in Wasser.

N

$HO_2C\cdot$ $\cdot CO_2H$

2a. Aldehyde der Basen $C_nH_{2n-17}N$.

Acridylaldehyd *s. Hptw. Bd. IV, S. 422.*

S. 424, Z. 9 v. o. Die Structurformel muss lauten: $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C.CO.CH_3}{N.CH_3}>C.C_6H_5$.

L. *Basen $C_nH_{2n-19}N$ (*S. 424—452*).

S. 424, Z. 3 v. u. Die Structurformel muss lauten: $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>N.C.CH_3$.

3. *Basen $C_{15}H_{11}N$ (*S. 425—433*).

1) **Py-2-Phenylchinolin:*
(*S. 426—428*). {*B.* Beim Glühen von Oxyphenylchinolin .... mit Zinkstaub (JUST, *B.* **19**, 1466}; D.R.P. 33497; *Frdl.* I, 202). Aus 2-Phenylchinolincarbonsäure(4) (S. 267) durch Destillation mit Kalk (PFITZINGER, *J. pr.* [2] **56**, 294, 298). — Schmelzp.: 84° (PF.).

$\cdot C_6H_5$

N

*Oxy-Phenylchinoline $C_{15}H_{11}ON$ (*S. 426—427*).

S. 426, Z. 24 v. u. statt: „Dioxychinylchinolin" lies: „Dioxyphenylchinolin".

4) *4-Oxy-2-Phenylchinolin $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH):CH}{N\text{———}C.C_6H_5}$ (*S. 426—427*). {*B.* .... Destillation der ... Carbonsäure .... (JUST, *B.* **19**, 1464}; D.R.P. 33497; *Frdl.* I, 202). {Ent-

Inhaltsverzeichniss der fünfzigsten Lieferung,

entsprechend Bd. IV, S. 300—426 des Hauptwerkes.

Monocarbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-13}N$.

Dicarbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-13}N$.

Ketone.

I. Basen $C_nH_{2n-15}N$.

Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-15}N$.

K. Basen $C_nH_{2n-17}N$.

Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-17}N$

Dicarbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-17}N$.

L. Basen $C_nH_{2n-19}N$.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

ERGÄNZUNGSBÄNDE

ZUR DRITTEN AUFLAGE DES

HANDBUCHS

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

F. BEILSTEIN.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT,

REDIGIERT VON

PAUL JACOBSON.

EINUNDFÜNFZIGSTE LIEFERUNG

(ERGÄNZUNGSBAND IV, LIEFERUNG 5).

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

COMMISSIONSVERLAG VON LEOPOLD VOSS IN HAMBURG.

1905.

Benachrichtigung! Die P. T. Abonnenten, welche die Ergänzungsbände als Mitglieder der Deutschen chemischen Gesellschaft beziehen, wollen gefl. bei **Adressen-Veränderungen** über die neue Adresse der **Verlagsbuchhandlung Leopold Voss** (Hamburg, Hohe Bleichen 34) genaue Mittheilung machen. Nur hierdurch können Unregelmässigkeiten in der Zustellung der Lieferungen vermieden werden.

Reclamationen beliebe man an die **Geschäftsstelle der Deutschen chemischen Gesellschaft** (Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4) zu richten.

Verzeichniss der vorkommenden Abkürzungen

1. Abkürzungen der Litteratur-Quellen.

A. = LIEBIG's Annalen der Chemie.
A. ch. = Annales de chimie et de physique.
Am. = American chemical Journal.
Am. Soc. = Journal of the american chem. Society.
A. Pth. = Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie.
Ar. = Archiv der Pharmacie.
B. = Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
B. Ph. P. = Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie.
Bl. = Bulletin de la société chimique de Paris.
C. = Chemisches Centralblatt.
C. r. = Comptes rendus de l'Académie des sciences.
Ch. I. = Chemische Industrie.
Ch. Z. = Chemiker Zeitung.
Chem. N. = Chemical News.
D. = DINGLER's polytechnisches Journal.
D.R.P. = Patentschrift des Deutschen Reiches.
El. Ch. Z. = Elektrochemische Zeitschrift.
Fr. = (FRESENIUS') Zeitschrift für analytische Chemie.
Frdl. = FRIEDLAENDER's Fortschritte der Theerfarbenfabrikation (Berlin, Springer).
G. = Gazzetta chimica [illegible]
H. = HOPPE-SEYLER's [illegible] physiologische Chemie.
J. = Jahresbericht der Che[illegible]
J. pr. = Journal für praktische [illegible]
J. Th. = Jahresbericht der Th[illegible]
L. V. St. = Landwirthschaftliche V[illegible] stationen.
M. = Monatshefte für Chemi[illegible]
P. C. H. = Pharmaceutische Centr[illegible]
P. Ch. S. = Proceedings of the che[illegible]
Ph. Ch. = Zeitschrift für physika[illegible]
R. = Recueil des travaux [illegible] Pays-Bas.
R. A. L. = Atti della reale Accade[illegible] (Rendiconti).
Soc. = Journal of the chemi[illegible] London.
W. = WIEDEMANN's Annale[illegible]
Z. = Zeitschrift für Chemie.
Z. a. Ch. = Zeitschrift für anorga[illegible]
Z. Ang. = Zeitschrift für angewa[illegible]
Z. B. = Zeitschrift für Biologie
Z. El. Ch. = Zeitschrift für Elektroc[illegible]
Z. Kr. = Zeitschrift für Krystall[illegible]
Ж. = Journal der russischen [illegible] Gesellschaft.

2. Fernere Abkürzungen.

a. = unsymmetrisch.
B. = Bildung.
conc. = concentrirt.
corr. = corrigirt.
D = Dichte.
D^{16} = Dichte bei 16°.
D$^{16}_{4}$ = Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser v. 4°.
Darst. = Darstellung.
Hptw. = Hauptwerk (3. Aufl. v. BEILSTEIN's Handb. der organ. Chemie).
i. D. = im Dampf.
K = Elektrolytische Dissociationsconstante.
Kp = Siedepunkt.
Kp_{740} = Siedepunkt unter einem Drucke von 740 mm.
n (in Verbindung mit Namen) = normal.
n (in Verbindung mit Zahlen) = Brechungscoefficient.
$^{0}/_{0}$ = Procent.
$^{0}/_{0}$*ig* = procentig.
rac. = racemi[illegible]
s. = symme[illegible]
s. o. = siehe [illegible]
s. u. = siehe [illegible]
Schmelzp. = Schme[illegible]
Spl. = Supple[illegible] zungsb[illegible]
V. = Vorko[illegible]
v. = benach[illegible]
verd. = verdün[illegible]
m = meta.
o = ortho.
p = para.

Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk

(BEILSTEIN's Handbuch der organischen Chemie. III. Auflage

1. Ein „Stern" * vor dem Namen der Verbindung (im Ergänzungsband) [illegible] die Verbindung schon im Hauptwerk an der entsprechenden Stelle beschrieben ist.
2. Die in Klammern [illegible] gedruckten Zahlen hinter den mit [illegible] Verbindungen im Ergänzungsbande geben die Seite an, auf welcher die gleiche V[illegible] entsprechenden Bande des Hauptwerks zu finden ist.
3. Findet man im Texte eine [illegible] Klammer [illegible], so bedeutet di[illegible] die Klammer [illegible] unmittelbar [illegible] Angaben nur Ergänzungen zu de[illegible] des Hauptwerkes sind, welche durch die innerhalb der Klammer aufgeführten [illegible] [illegible] sind.
4. In den [illegible] findet man in fetter [illegible] innerhal[illegible] Klammern [illegible] Seiten des Hauptwerkes angegeben, zu welchen die auf d[illegible] Seite des Ergänzungsbandes befindlichen Ergänzungen gehören.
5. [illegible]

... β-Phenylaminophenylacrylsäureester .... (CONRAD, LIMPACH, *B.* **21**, R.P. 42276; *Frdl.* I, 204). Durch mehrstündiges Kochen von Benzoylphenon (Spl. Bd. III, S. 95) mit wässerig-alkoholischer Natronlauge in einer 50°/₀ neben Benzoyl-Isoflavanilin (Spl. zu Bd. IV, S. 1029) (CAMPS, *Ar.* **239**, elzp.: 254°.

Z. 13—18 v. o. sind zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. IV, S. 400, Z. 7—12. v. o.

enylchinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH:C.C_6H_5\\N-CH\end{matrix}$ (*S. 428*). ***Oxy-3-Phenylchinolin** $HO.C_{15}H_{10}N$ (*S. 428*). a) *2-Oxyderivat, β-Phenyl-α-Carbostyril $\begin{matrix}C.C_6H_5\\O\end{matrix}$ (*S. 428*). *B.* Durch Einwirkung von $NaNO_2$ auf 2-Amino-3-Phenyl-tw. Bd. IV, S. 1025) in essigsaurer Lösung oder durch 5-stdg. Erhitzen der Menge o-Aminobenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 12) mit phenylessigsaurem Natrium . II, S. 812) und Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas $ZnCl_2$ (PSCHORR, . — Nädelchen. Schmelzp.: 235° (corr.). Löslich in ca. 60 Thln. Alkohol, in warmem Aceton, Essigester, Eisessig und $CHCl_3$, schwer in Toluol und unlöslich in Wasser.

rophenyl-α-Carbostyril $C_{15}H_{10}O_3N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH:C.C_6H_4.NO_2\\NH.CO\end{matrix}$. *B.* Durch überschüssigem Natriumnitrit zu 2-Amino-3-p-Nitrophenylchinolin (Hptw. 025), gelöst in 6 Thln. verdünnter Essigsäure (PSCH., *B.* **31**, 1293). — Gelb- aus Alkohol. Schmelzp.: 326° (corr.). Löslich in ca. 1000 Thln. heissem öslich in Ligroïn.

y-3-Phenylchinolin $C_6H_4<\begin{matrix}C(OH):C.C_6H_5\\N=CH\end{matrix}$. *B.* Bildet sich beim Erhitzen methylenphenylessigsäureäthylester (Spl. Bd. II, S. 954—955) und Anilin [bezw. ilin (Spl. Bd. III, S. 20)] entstehenden Condensationsproducte (Anilino-Phenyler) auf etwa 260° (BÖRNER, *C.* **1900** I, 122). — Nädelchen (aus heissem chmelzp.: 255—257°.

3-p-Methoxyphenylchinolin $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_4<\begin{matrix}CH:C.C_6H_4.O.CH_3\\N-C.OH\end{matrix}$. *B.* en der mit Nitrit versetzten Eisessiglösung des 2-Amino-3-p-Methoxyphenyl-l. zu Bd. IV, S. 1025) zum Sieden oder durch Erwärmen von in 10 Thln. hydrid gelöster α-p-Methoxyphenyl-o-Aminozimmtsäure (Spl. Bd. II, S. 1007) Tropfen conc. Schwefelsäure (PSCHORR, WOLFES, *B.* **32**, 3402). — Nadeln Schmelzp.: 260° (corr.). Löslich in 110 Thln. heissem Alkohol, leichter itrobenzol, Eisessig, Toluol und Aceton, schwerer in Aether, schwer in Salzsäure und verdünnter Natronlauge.

6,7-Dimethoxy-3-Phenylchinolin, 3-Phenyl-6,7-Dimethoxycarbostyril = $(CH_3.O)_2(HO)C_9H_3(C_6H_5)N$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von α-Phenyl-3,4-6-Aminozimmtsäure (Spl. Bd. II, S. 1095) mit der zehnfachen Menge Acet-nd einigen Tropfen conc. Schwefelsäure (PSCHORR, BUCKOW, *B.* **33**, 1830). — Alkohol. Schmelzp.: 261° (corr.).

oxy-8-Methoxy-3-Phenylchinolin $C_{16}H_{13}O_3N = (CH_3.O)(HO)_2C_9H_4(C_6H_5)N$. Reduction der α-Phenyl-3-Methoxy-4-Acetoxy-2-Nitrozimmtsäure (Spl. Bd. II, Ferrosulfat und Ammoniak und Ansäuern der stark gekühlten Flüssigkeit LEANC, *B.* **33**, 1822). — Nadeln aus Toluol. Schmelzp.: 243° (corr.). Leicht issem Eisessig und Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in Wasser und

[illegible] schwer in Aether und Toluol, schwerer in heissem Ammoniak, fast unlö[illegible] Wasser und [illegible]

[illegible] 7,8-Dimethoxy-8-p-Methoxyphenylchinolin $C_{18}H_{17}O_4N$ = (CH[illegible] [illegible] — Durch Erwärmen der α-p-Methoxyphenyl-2-Amino-3[illegible] [illegible] mit 10 Thln. Acetanhydrid + einigen Tropfen conc. Schwefels[illegible] [illegible] B. 33, 440[illegible] — Prismen (aus 20 Thln. Eisessig). Schmelzp.: [illegible] Die Lösungen fluoresciren blau.

[illegible] *4-Phenylchinolin $C_6H_4\left<\begin{matrix}C(C_6H_5):CH \\ N\text{———}CH\end{matrix}\right.$ (S. 428–430). *Oxy-4-Ph[illegible]

$C_{15}H_{11}ON$ = $HO.C_{15}H_{10}N$ (S. 429, Z. 30–15 v. u.). a) *4-p-Oxyphenylch[illegible] [illegible] (Besthorn, Jaeglé, B. 27, 913[illegible]; D.R.P. 79173; Frdl. IV, 1141[illegible]

[illegible] *4-p-Oxyphenylchinolin $HO.C_6H_4.C_9H_6N$ (S. 429). B. [illegible] Besthorn, Jaeglé, B. 27, [illegible]; D.R.P. 79173; Frdl. IV, 1141). Aus [illegible] Silber (S. 268) durch Zinkstaubdestillation, oder aus γ-Phenetolc[illegible] [illegible] Bromwasserstoffsäure (Köster, J. pr. [2] 61, 40). — Schmelz[illegible] Alkohol gelb löslich. Die Salze mit Säuren sind gelb, krystallisir[illegible] [illegible] schwer löslich. — $C_{15}H_{11}ON.HCl$. Schmelzp.: 260°. — (C[illegible] $C_{15}H_{11}ON.HBr$. Krystalle. Schmelzp.: 274°.

*Aethyläther, γ-Phenetolchinolin $C_{17}H_{15}ON$ = $C_2H_5.O.C_6H_4$[illegible] Aus [illegible] Silber (S. 268) bei 250–260[illegible] [illegible] durch das citronengelbe Nitrat, das mit Soda z[illegible] [illegible] Alkohol. Schmelzp.: 80–81°. Sehr [illegible] [illegible] und Aether. Bromwasserstoffsäure spaltet zu [illegible] [illegible] Schmelzp.: [illegible]

β) 4-Oxy-[illegible]-Phenylchinolin, α-Oxy-γ-Phenylchin[illegible]

[illegible]

N = $(HO)_2C_6H_2<$ CO —NH. B. Durch Erhitzen des entsprechenden Dioxy-cumarins (Spl. Bd. II, S. 1144) mit alkoholischem Ammoniak über 100° (FRITSCH, 700; *Frdl.* III, 970). — Schmilzt oberhalb 300°.

bindungen $C_{15}H_{11}ON$ (*S. 432—433*). c) *α-γ-Diphenylisoxazol $C_{15}H_{11}ON$ C.CH:C.C_6H_5 N—O (*S. 433*).

Phenyl-Methoxyphenylisoxazol $C_{16}H_{13}O_2N$ = $(CH_3.O)C_6H_4.C:CH.C.C_6H_5$ O — N. B. …oylacetophenon (Spl. Bd. III, S. 226) und Hydroxylaminochlorhydrat (POND, …ALL, *Am. Soc.* **22**, 681). — Blättchen. Schmelzp.: 119—120°. Unlöslich in Alkalien und verdünnten Säuren, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in …rm, Aether und Benzol. Kochendes Alkali und starke Salzsäure verändern

…33, Z. 31 v. o. *Die Structurformel muss lauten:* „$CH_3.O.C_6H_4.C<$ O—C.C_6H_5 / CH.N".

bindungen $C_{15}H_{11}NS$ (*S. 433*). b) μ-Styryl-Benzothiazol $C_6H_4<$N, S$>$C. C_6H_5 *s. Hptw. Bd. II, S. 1408, Z. 10 v. o.*

…sen $C_{16}H_{13}N$ (*S. 433—443*).

-Methyl-4-Phenylchinolin $C_6H_4<$ C(C_6H_5):CH / N —— C.CH_3 (*S. 434—435*). *Oxy-chinaldin $C_{16}H_{13}ON$ = $HO.C_6H_4.C_{10}H_8N$ (*S. 435*). a) *o-Oxyderivat C(C_6H_4.OH):CH / N —— C.CH_3 (*S. 435*). B. {.... (BESTHORN, BANZHAF, JAEGLÉ, *B.* **27**, 3088}; 79173, 80501; *Frdl.* IV, 1142, 1143).

*p-Oxyderivat $C_6H_4<$ C(C_6H_4.OH):CH / N —— C.CH_3 (*S. 435*). B. {.... BESTHORN, JAEGLÉ, D.R.P. 80501; *Frdl.* IV, 1144).

*4-Phenyl-6-Oxychinaldin HO.$C_6H_3<$ C(C_6H_5).CH / N —— C.CH_3 (*S. 435*). B. {.... JAEGLÉ, ...}; D.R.P. 79871; *Frdl.* IV, 1143).

4-m-Oxyphenylchinaldin $C_6H_4<$ C(C_6H_4.OH):CH / N —— C.CH_3. B. Man kocht die bei …densation des m-Methoxybenzoylaceton-Anilids mit Schwefelsäure entstehenden …uren mit conc. Bromwasserstoffsäure (Höchster Farbw., D.R.P. 80501; *Frdl.* IV, — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 258—260°.

[illegible] $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3):C.C_6H_5}{N\ -\ CH}$ (*S. 437*). *2-Oxy-4-Me[illegible]

[illegible] $= C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3):C.C_6H_5}{NH —— CO}$ (*S. 437*). *B.* Durch [illegible]

[illegible]acetophenon mit wässerig-alkoholischer Natronlauge [illegible] **120**, 603).

[illegible]*nolin* $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_2.C_6H_5):CH}{CH ——— N}$ (*S. 437*). *B.* Neben der [illegible]

[illegible] Einwirkung von Benzaldehyd auf Benzoyltetrahydroisochi[illegible] [illegible] R., Fairlie, *A.* **326**, 265). Neben 1-Benzylisochinolin (S. [illegible] [illegible]chinolin mit Benzylalkohol (R.; R., F.). — Farblose Säulen [illegible] mikroskopische Täfelchen aus Wasser. Monoklin (Fock, *A.* [illegible] —118°. Kp_{22}: 238°. Langsam flüchtig mit Wasserdampf[illegible] Krystallnadeln, die schon an der Luft einen Theil ihres HC[illegible] [illegible]N.HCl, $HgCl_2$ + ½ H_2O. Nadeln (aus HCl-haltigem Alkohol). Sch[illegible] [illegible]52—166°. Leicht löslich in HCl-haltigem Wasser und Alkoho[illegible] [illegible] + H_2O. Hellröthlichgelbe rhombische Blättchen (aus heisser, [illegible] Schmelzp. (wasserfrei): 219—220°. Schwer löslich in heisser, [illegible] — $C_{16}H_{13}N.HNO_3$. Nadeln. — $C_{16}H_{13}N.H_2SO_4$. Nädelchen (aus Alk[illegible] [illegible] 209°. — Pikrat $C_{16}H_{13}N.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus heissem Alk[illegible] [illegible] 191°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

[illegible]at $C_{17}H_{16}NJ = C_9H_6(CH_2.C_6H_5)N.CH_3J$. *B.* Aus 4-Benzylisoch[illegible] [illegible] CH_3J bei Wasserbadwärme (R., Schaumann, *A.* **326**, 295[illegible] [illegible]förmige Gebilde (aus Alkohol). Schmelzp.: 188°. Leicht lösl[illegible] [illegible] Alkohol, ziemlich löslich in heissem Wasser, in dem es schmilzt, ehe es sich [illegible]

[illegible]äthylat $C_{18}H_{18}NJ = C_9H_6(CH_2.C_6H_5)N.C_2H_5J$. Blättchen aus heissem Alk[illegible] [illegible] heissem Wasser. Schmelzp.: 188—189° (R., Sch., *A.* **326**, 295).

4-p-Nitrobenzyl-Isochinolin $C_{16}H_{12}O_2N_2 = NC_9H_6.CH_2.C_6H_4.NO_2$. *B.* [illegible] [illegible] von 4-Benzylisochinolin in ein Gemisch aus gleichen Theilen Eisessig [illegible] [illegible] Salpetersäure (Rügheimer, Fairlie, *A.* **326**, 273). Bei längerer Einwi[illegible] [illegible] conc. Schwefelsäure auf 4-Benzylisochinolinnitrat (s. o.) (R., F.). — [illegible] [illegible] Nadeln (aus heissem Alkohol oder heisser verdünnter Salzsäure). Schmelzp.: [illegible] [illegible] Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, CS_2, Eisessig und Essig[illegible] [illegible] in Ligroin. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessiglösung p-N[illegible] [illegible]säure (Spl. Bd. II, S. 774). — $C_{16}H_{12}O_2N_2.HNO_3$. Gelbe tafelförmige Kry[illegible] [illegible] heissem Alkohol). Schmelzp.: 184—185°. Schwer löslich in Alkohol, leicht [illegible] HNO_3-haltigem Wasser.

4-p-Nitrobenzyl-5- oder 8-Nitro-Isochinolin $C_{16}H_{11}O_4N_3 = NC_9H_5(NO_2)$[illegible] $C_6H_4.NO_2$. Zur Constitution vgl.: R., F., *A.* **326**, 285. *B.* Aus 4-p-Nitrobenz[illegible] [illegible]chinolinnitrat (s. o.) durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Te[illegible] [illegible] (R., F., *A.* **326**, 283). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149—150°. Ver[illegible] [illegible] bei längerem Liegen an der Luft. Liefert, mit 5%iger $KMnO_4$-Lösung bei W[illegible] [illegible]temperatur in möglichst neutral gehaltener Lösung oxydirt, p-Nitrobenzoësäure [illegible] Bd. II, S. 744) (R., F., *A.* **326**, 285).

4-p-Oxybenzyl-Isochinolin $C_{16}H_{13}ON = NC_9H_6.CH_2.C_6H_4.OH$. *B.* Aus 4-p-A[illegible] [illegible] (Spl. zu Bd. IV, S. 1033) mit Hülfe der Diazoverbindung (Rügh[illegible] [illegible] *A.* **326**, 289). — Schwach gelbliche blätterige Krystalle (aus Amylalkohol). Sch[illegible] [illegible] 238°. Sehr leicht löslich in Aethyl- und Methyl-Alkohol, schwer in be[illegible] [illegible], unlöslich in Wasser, Aether und Ligroin. Löst sich allmählich in verdü[illegible] [illegible] und Schwefelsäure. Färbt sich in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ sch[illegible] [illegible] — $(C_{16}H_{13}ON.HCl)_2PtCl_4$ + $2H_2O$. Nadeln (aus heisser verdünnter Salzs[illegible] [illegible] (wasserfrei) bei 140° sich zu zersetzen.

4-p-Methoxybenzyl-Isochinolin $C_{17}H_{15}ON = NC_9H_6.CH_2.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* [illegible] [illegible] 4-p-Aminobenzylisochinolin (Spl. zu Bd. IV, S. 1033) beim Erhitzen mit [illegible] [illegible] Methylalkohol auf 100° (R., F., *A.* **326**, 292). — Oelige, selbst nach einiger [illegible] nicht erstarrende Flüssigkeit. — $(C_{17}H_{15}ON.HCl)_2PtCl_4$. Krystallinisch.

4-p-Methoxybenzyl-Isochinolinjodmethylat $C_{18}H_{18}ONJ = C_9H_6(CH_2.C_6H_4.O.C$[illegible] $N.CH_3J$. *B.* Aus 4-p-Oxybenzylisochinolin (s. o.), Methyljodid und KHO in me[illegible] [illegible] Lösung bei Wasserbadwärme (R., Schaumann, *A.* **326**, 296). — Gel[illegible] [illegible] Nädelchen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 219°. Löslich in be[illegible] Methyl- und Aethyl-Alkohol, unlöslich in Benzol und Chloroform.

…ylidenpapaverinium $C_{23}H_{27}O_4N = C_{20}H_{21}O_4N:CH.CH_2.CH_3$. *B.* Aus Papa… …bromid (vgl. S. 262) durch NaOH (CL., K., *J. pr.* [2] **56**, 329). — Gelbes Oel. …ther. Addirt in wässerig-ätherischer Lösung Wasser zum Papaverin… …hydroxyd, welches farblose ätherunlösliche Kryställchen bildet und in … durch Natronlauge wieder in Propylidenpapaverinium übergeführt wird, … wässerig-alkoholischer Lösung Alkohol zum Papaverinäthoxypropylat (s. u.) … Zustande HCl zum Propyliumchlorid (s. o.).

…verinäthoxypropylat (Papaverinpropyloxydalkoholat) $C_{25}H_{33}O_5N$ = … C_3H_7). C_2H_5. *B.* Aus Propylidenpapaverinium (s. o.) durch wässerigen … der Wärme; ferner aus Papaverinpropyliumsulfat (S. 262) beim Kochen mit … Alkohol (CL., K., *J. pr.* [2] **56**, 332. 342). — Nädelchen. Schmelzp.: 137°. … in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether. Wird durch NaOH zu …papaverinium gespalten.

Z. 30 v. o. statt: „Benzylhemipinisoimid" lies: „Benzyl-m-Hemipinimid".

…lidenpapaverinium $C_{27}H_{27}O_4N = C_{20}H_{21}O_4N:CH.C_6H_5$. *B.* Aus Papaverin… (Hptw. Bd. III, S. 441) durch NaOH in wässeriger Lösung (CL., K., *J pr.* … Goldgelbe Blättchen (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 130°. Mässig … Aether. Salzsäure löst zu Papaverinbenzylchlorid, Wasser spurweise zu einer … Lösung von Papaverinbenzylhydroxyd. Oxydirt sich unter Wasser oder beim … des Aethers leicht zur indifferenten Verbindung $C_{14}H_{15}O_3N$(?) (s. u.).

…indung $C_{14}O_{15}O_3N$(?) (identisch mit Benzylpapaveriniumoxyd von STRANSKY … IV, S. 441) und Benzylpapaveraldin von GOLDSCHMIEDT? (Hpw. Bd. IV, S. 442)]. …zylidenpapaverinium (s. o.) durch freiwillige Oxydation unter Wasser oder … der Aetherlösung (CL., K., *J. pr.* [2] **56**, 326). — Nadeln (aus ver… Alkohol). Schmelzp.: 165°. Verhält sich gegen verdünnte Säuren indifferent.

…rin-o-Xylylenbromid (vgl. Spl. Bd. II, S. 32) $C_{48}H_{50}O_8N_2Br_2 = C_6H_4(CH_2Br$… *B.* Durch Erwärmen der Componenten in alkoholischer Lösung (SCHOLTZ, …) — Nadeln. Schmelzp.: 207—208°.

S. 441, Z. 15 v. u. statt: „$C_{21}H_{21}NO_4$" lies: „$C_{20}H_{21}NO_4$".

…papaverin $C_{21}H_{21}O_4N$. *B.* Durch 28-stdg. Erhitzen von 10 g Papaverin … ccm conc. Formaldehydlösung im Wasserbade (KÖNIGS, *B.* **32**, 3612). — … wenig Sprit + Aether). Schmelzp.: 155—156°. — Chlorhydrat. Gelb… Sintert bei 105°, schmilzt bei 110°, zersetzt sich bei 130—140°. — Brom… …liche Nädelchen. Schmilzt bei 110°, zersetzt sich bei 120°. — $(C_{21}H_{21}O_4N)_2$ … Sintert bei 150°, schmilzt gegen 180° (unter Zersetzung). Ziemlich … — Pikrat. Sintert bei 100°, schmilzt bei 115°.

…aldin $C_{20}H_{19}O_5N = (CH_3.O)_2C_6H_3.CO.C_9H_4(O.CH_3)_2N$ (*S. 442*). Durch … Zink entsteht in Eisessig Papaverinol (s. u.), in Essigsäureanhydrid Papa… (GOLDSCHMIEDT, STUCHLIK, *M.* **21**, 814).

…ldoxim $C_{20}H_{20}O_5N_2 = (CH_3.O)_2C_6H_3.C(:N.OH)C_9H_4(O.CH_3)_2N$ (*S. 442*). … von $NaNO_2$ zu einer wässerigen Lösung von Papaverinchlorhydrat … 189) (PICTET, KRAMERS, *C.* **1903** I, 844).

S. 443, Z. 18 v. o. statt: „$C_{20}H_{22}N_2O_4$" lies: „$C_{20}H_{20}N_2O_4$".

…ol $C_{20}H_{21}O_5N = (CH_3.O)_2C_6H_3.CH(OH).C_9H_4(O.CH_3)_2N$. *B.* Durch …papaveraldin (s. o.) in Eisessig mit Zink (STUCHLIK, *M.* **21**, 814). — Aus … monokline (PELIKAN) Säulen. Sehr leicht löslich in Alkoholen, Chloro… schwer in Wasser und Aether. Oxydirt sich in alkoholisch-alkalischer …aldin. Giebt keine Alkyläther, konnte nicht in active Componenten … $C_{20}H_{21}O_5N.HCl$. Nicht krystallisirt. Erregt Krämpfe und setzt die … — $(C_{20}H_{21}O_5N.HCl)_2PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 168° … — Pikrat $C_{20}H_{21}O_5N.C_6H_3O_7N_3$. Grünlich gelbe Prismen. Schmelz… Zersetzung).

…methyljodid $C_{20}H_{21}O_5N.CH_3J$. Nadeln. Schmilzt unscharf bei 188° (ST., …

…ylbromid $C_{20}H_{21}O_5N.C_2H_5Br$. Gelbliche Prismen. Schmilzt un… *M.* **21**, 826).

…zylchlorid $C_{20}H_{21}O_5N.C_7H_7Cl$. Gelbliche Nadeln. Schmilzt un… **21**, 827).

…uropapaverinolester $C_{27}H_{26}O_6N_2 = C_{20}H_{20}NO_5(CO.NH.C_6H_5)$. … (ST., *M.* **21**, 823).

…ol $C_{27}H_{25}O_6N = C_{20}H_{20}(CO.C_6H_5).O_5N$. — Pikrinsäureverbin… Nadeln. Schmelzp.: 126° (unter Zersetzung) (ST., *M.* **21**, 822).

…verinol $C_{27}H_{24}O_6NBr = C_{20}H_{20}(CO.C_6H_4Br)O_5N$. Krystalle. **21**, 823).

17) ***3-o-Tolylisochinolin*** $C_6H_4<\begin{matrix}CH:C.C_6H_4.CH_3\\CH:N\end{matrix}$. *B.* Durch 3-stdg. Kochen von 1-Chlor-3-o-Tolylisochinolin (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure + Phosphor (BETHMANN, *B.* **32**, 1113). — Körnige Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 78—79°. Leicht löslich. — $C_{16}H_{13}N.HCl$. Nädelchen. Schmelzp.: 221°. — $(C_{16}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe mikroskopische Täfelchen. Schmelzp.: 210° (unter Aufschäumen). — $C_{16}H_{13}N.HBr$. Nädelchen, die gegen 200° erweichen und bei 235° unter Bräunung schmelzen. — $C_{16}H_{13}N.HJ$. Goldgelbe Nadeln, die gegen 190° unter Zersetzung schmelzen. — Sulfat. Nadelbüschel, die bei 200° erweichen und gegen 212° schmelzen. — Pikrat. Stäbchen. Schmelzp.: ca. 150°.

1-Chlor-3-o-Tolylisochinolin $C_{16}H_{12}NCl = C_6H_4<\begin{matrix}CH:C.C_6H_4.CH_3\\CCl:N\end{matrix}$. *B.* Durch Erwärmen von 3-o-Tolylisocarbostyril (s. u.) mit $POCl_3$ (BETHMANN, *B.* **32**, 1112). — Wasserhelle monokline (TÄUBER) Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 67°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich.

3-o-Tolylisocarbostyril $C_{16}H_{13}ON = C_6H_4<\begin{matrix}CH:C.C_6H_4.CH_3\\CO.NH\end{matrix}$. *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen von 3-o-Tolylisocumarin (Spl. Bd. II, S. 1011) mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (BETHMANN, *B.* **32**, 1111). — Mikroskopische Täfelchen. Schmelzp.: 179°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leichter in Alkoholen, Aether u. s. w.

18) ***3-Benzal-3,4-Dihydroisochinolin*** $C_6H_4<\begin{matrix}CH=N\\CH_2.C:CH.C_6H_5\end{matrix}$. **3-Benzal-4-Keto-3,4-Dihydroisocarbostyril** $C_{16}H_{11}O_2N = C_6H_4<\begin{matrix}CO.NH\\CO.C:CH.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Durch 15 Minuten langes Erhitzen von 2 g 4-Oxyisocarbostyril (S. 194) mit 5 ccm Benzaldehyd und 1 Tropfen Piperidin auf 170° (GABRIEL, COLMAN, *B.* **35**, 2424). Aus der Mutterlauge scheiden sich gelbe, gekrümmte Nädelchen ab, die gegen 165° schmelzen und durch längeres Erhitzen auf 170° in dieselbe Verbindung übergehen. — Gelbe Prismen (aus wenig Eisessig). Schmelzp.: 193—194°.

19) ***Base*** $C_6H_4<\begin{matrix}C:CH.C_6H_4.CH_3\\>N\\CH\end{matrix}$. **o-Xylalphtalimidin** $C_{16}H_{13}ON = C_6H_4<\begin{matrix}C:CH.C_6H_4.CH_3\\>NH\\CO\end{matrix}$ *s. Spl. Bd. II, S. 1010.*

20) ***Benzal-Methylketol*** $C_6H_4<\begin{matrix}C:CH.C_6H_5\\>C.CH_3\\N\end{matrix}$. **o-Chlorbenzalmethylketol** $C_{16}H_{12}NCl = C_6H_4Cl.CH:C_8H_4(CH_3)N$?. *B.* Aus äquimolekularen Mengen o-Chlorbenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 7) und Methylketol (S. 158) (FREUND, LEBACH, *B.* **36**, 309). — Chlorhydrat. Goldglänzende Schuppen. Schmelzp.: 194—195°.

Nitrobenzalmethylketol $C_{16}H_{12}O_2N_2 = NO_2.C_6H_4.CH:C_8H_4(CH_3)N$?. a) o-Nitroverbindung. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Methylketol (S. 158) und o-Nitrobenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 9) (FREUND, LEBACH, *B.* **36**, 309). — Chlorhydrat. Goldschimmernde hellbraune Blättchen.

b) p-Nitroverbindung. Hellbraune krystallinische Masse (FR., L., *B.* **36**, 309).

m-Oxybenzalmethylketol $C_{16}H_{13}ON = HO.C_6H_4.CH:C_8H_4(CH_3N)$?. — Chlorhydrat. Goldglänzende Schuppen. Schmelzp.: 222° (FREUND, LEBACH, *B.* **36**, 309).

5. *Basen $C_{17}H_{15}N$ (*S. 444*).

1) ****2¹-Benzylchinaldin, 2-Phenäthylchinolin*** $C_6H_4<\begin{matrix}CH:CH\\N=C.CH_2.CH_2.C_6H_5\end{matrix}$ (*S. 444*). Einwirkung von Formaldehyd: KÖNIGS, *B.* **32**, 3606.

2¹-o-Nitrobenzylolchinaldin $C_{17}H_{14}O_3N_2 = NC_9H_6.CH_2.CH(OH).C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von 8 g o-Nitrobenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 9), 7 g Chinaldin (S. 196) und 7 g Wasser im Rohre auf 85—90° (LÖW, *B.* **36**, 1668). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in Alkoholen, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser. Färbt sich an der Luft gelb. — $C_{17}H_{14}O_3N_2.HCl$. Nadeln (aus verdünnter Salzsäure). Schmelzp.: 249°. — $(C_{17}H_{14}O_3N_2.HCl)_2HgCl_2$. Orangerothe Blättchen. Schmelz-

Trimethylpapaverolin $C_{19}H_{19}O_4N = C_{16}H_9(O.CH_3)_3(OH)N$. *B.* Durch Erhitzen von Papaverinchlormethylat (Hptw. Bd. IV, S. 439) auf 195—200° (Pictet, Kramers, *C.* 1903 I, 844). — Tafeln aus Alkohol, die sich bei 240°, ohne zu schmelzen, zersetzen. Schwer löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Aether. — Chlorhydrat. Grünlichgelbe Prismen (aus heissem Wasser). Leicht löslich in Alkohol. Das Salz ist krystallwasserhaltig und zeigt wasserhaltig den Schmelzp.: 65°, nach dem Trocknen bei 110° den Schmelzp.: [illegible]°. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Weisse krystallwasserhaltige Nadeln (aus [illegible] Wasser). Schmilzt wasserfrei bei ca. 155° (unter Zersetzung). — $(C_{19}H_{19}O_4N.HCl)_2PtCl_4$. Orangegelber Niederschlag. Schmelzp.: 231° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser und verdünnter Salzsäure. — Pikrat. Tafeln. Schmelzpunkt: [illegible]° — Natriumsalz. Schmelzp.: zwischen 160° und 175°. Leicht löslich in Wasser, schwer in überschüssiger Natronlauge. — Chlormethylat. Farblose Tetraëder. Schmelzp.: 70—71°. Wird durch Sn + HCl zu Isolaudanin (s. u.) reducirt. — Jodmethylat. Krystallwasserhaltige Tetraëder. Schmelzp.: 63—64°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Isolaudanin $C_{20}H_{25}O_4N$. *B.* Durch Reduction von Trimethylpapaverolinchlormethylat (s. o.) mit Sn + HCl (P., Kr., *C.* 1903 I, 844). — Schmelzp.: 76°. Löslich in Alkalien, unlöslich in Alkalicarbonaten. Mit H_2SO_4 und wenig $FeCl_3$ entsteht [illegible] Färbung.

Dimethylpapaverolin $C_{18}H_{17}O_4N = C_{16}H_9(O.CH_3)_2(OH)_2N$. *B.* Durch 9-stdg. Erhitzen von Papaverin (S. 261) mit überschüssiger conc. Salzsäure zum Sieden (P., K., *C.* 1903 I, 844). — Weisse Masse, die sich an der Luft rasch grün färbt und verharzt. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, löslich in kaustischen Alkalien und Säuren, unlöslich in Alkalicarbonaten. Giebt mit $FeCl_3$ eine gelbgrüne Färbung. Reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. — $(C_{18}H_{17}O_4N.HCl)_2PtCl_4$. Amorpher weisser Niederschlag. — Pikrat $C_{18}H_{17}O_4N.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, ziemlich löslich in kaltem Wasser.

Die Halogenalkylate des *Papaverolins (*S. 443*) entstehen aus den entsprechenden Papaverinverbindungen (S. 262) durch Halogenwasserstoff bei passender Temperatur. Von Alkalien werden sie unter Bildung von ätherunlöslichen Ammoniumhydroxyden gefällt, die sich im Ueberschuss mit dunkelrother Farbe lösen (Claus, Kassner, *J. pr.* [2] **56**, 342).

Papaverolinchlormethylat $C_{16}H_{13}O_4N.CH_3Cl$. *B.* Aus Papaverinchlormethylat (S. 262) durch conc. Salzsäure bei 160—180° (Cl., K., *J. pr.* [2] **56**, 344). — Harte Krystallkrusten. Schmelzp.: 235°.

Jodmethylat $C_{16}H_{13}O_4N.CH_3J$. Rothbraune Krystallaggregate (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 77° (Cl., K.).

Chloräthylat $C_{16}H_{13}O_4N.C_2H_5Cl$. *B.* Aus Papaverinchloräthylat (Hptw. Bd. IV, S. 441, Z. 7 v. o.) mit conc. Salzsäure bei 160—180° (Cl., K., *J. pr.* [2] **56**, 344). — Harte Krystallkrusten. Schmelzp.: 215°.

Brompropylat $C_{16}H_{13}O_4N.C_3H_7Br$. *B.* Aus Papaverinbrompropylat (vgl. S. 262) durch conc. Bromwasserstoffsäure bei 130—140° (Cl., K., *J. pr.* [2] **56**, 344). — Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 140°.

Chlorbenzylat $C_{23}H_{20}O_4NCl + 2H_2O = C_{16}H_{13}O_4N.C_7H_7Cl + 2H_2O$. Rhomboëder (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 158° (Cl., K., *J. pr.* [2] **56**, 343).

Tetrahydropapaverolin $C_{16}H_{17}O_4N$. *B.* Die freie Base entsteht aus dem Jodhydrat (s. u.) mit $NaHCO_3$, ist aber sehr oxydabel und färbt sich schnell violett (Goldschmiedt, *M.* **19**, 329). — Schmelzp.: 255° (unter Zersetzung). — $C_{16}H_{17}O_4N.HCl + 2H_2O$. *B.* Durch Schütteln der Lösung des Jodhydrates (s. u.) mit Chlorsilber. — $C_{16}H_{17}O_4N.HJ + 1\frac{1}{2}H_2O$. *B.* Durch 4-stdg. Kochen von Tetrahydropapaverin (S. 262) mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor, Abdampfen und Krystallisiren des Rückstandes. Weisse Nadeln aus Wasser. Bei 105° entweicht das Krystallwasser.

15) ***6-Methyl-3-Phenylchinolin*** $CH_3.C_6H_3<^{CH:C.C_6H_5}_{N=CH}$. **4-Oxyderivat** $C_{16}H_{13}ON = NC_9H_4(OH)(CH_3)(C_6H_5)$. *B.* Entsteht beim Erhitzen des Condensationsproductes aus Oxymethylenphenylessigsäureäthylester (Spl. Bd. II, S. 954—955) und p-Toluidin auf 250° (Bohnen, *C.* 1900 I, 122). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: oberhalb 310°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Benzol und Aether.

16) ***3-Benzylisochinolin*** $C_6H_4<^{CH:C.CH_2.C_6H_5}_{CH:N}$. *B.* Neben grossen Mengen der Verbindung (S. 260), durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Benzoyltetrahydroisochinolin (S. 145) (Reissert, *B.* **33**, 1719). — Schmelzp.: 103,5°.

[illegible] (aus Ligroïn). [illegible], ziemlich [illegible] quadratische [illegible] HCl-haltigem [illegible] (aus Alkohol). [illegible] $C_{1?}H_{19}N.HCl)_2PtCl_4$. — Pikrat $C_{19}H_{19}N$. [illegible] löslich in heissem Benzol, [illegible]

[illegible] $(CH_3)C_4 > NH$. **2-Methyl-** [illegible] $CO)(CH_3)C_4 > NH$. *B.* Durch [illegible] Acetylaceton (Spl. Bd. I, S. 530) [illegible] g 75%iger Essigsäure (KNORR, [illegible]

[illegible] $CH_2.CH_2.C_6H_4.C_3H_7$.
[illegible] **-Dibromid** (vgl. S. 275) $C_{20}H_{19}NBr_2$ = [illegible] Alkohol. Schmelzp.: 151° (v. GRABSKI, *B.* [illegible]

[illegible] — CH.C₆H₅ / CH₂ O / — CH—CH.C₆H₅ .

Diphenyltetrahydropyronderivat des Tropinons [illegible] — CH.C₆H₅ / CO O / CH—CH.C₆H₅ , *s. Spl. Bd. III, S. 613.*

[illegible] bonsäuren der Basen $C_nH_{2n-19}N$ (*S. 445—451*).

[illegible] O_2N (*S. 445—446*).

[illegible] ***chinolincarbonsäure(4)*** $C_6H_4<\begin{matrix}C(CO_2H):CH \\ N{=\!=\!=}C.C_6H_5\end{matrix}$ (*S. 445*). *B.* {.... [illegible] KE, ...}; vgl. GARZAROLLI-THURNLACKH, *B.* **32**, 2274). Aus Brenztrauben- [illegible] I, S. 235—236) und Benzylidenanilin (Spl. Bd. III, S. 20) in viel Alkohol, [illegible] phenbutenylonsäureanilid (s u.) (GA.-TH., *B.* **32**, 2276). Aus Isatin (Spl. [illegible]) und Acetophenon (Spl Bd. III, S. 90—91) durch KOH in alkoholischer [illegible] dem Wasserbade (PFITZINGER, *J. pr.* [2] **56**, 292). — Schmilzt bei 208—209° [illegible] her Entwickelung von CO_2; bei höherer Temperatur erfolgt rascher Zerfall [illegible] ung von 2-Phenylchinolin (S. 256). — $(C_{16}H_{11}O_2N.HCl)_2PtCl_4$. Nadeln aus [illegible] — $Ca(C_{16}H_{10}O_2N)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Schwer löslich in heissem Wasser. — Ag. [illegible] $N + \frac{1}{2}H_2O$.

[illegible] **ylester** $C_{18}H_{15}O_2N = NC_{16}H_{10}.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus der Säure und alkoholischer [illegible] bei gewöhnlicher Temperatur (PF., *J. pr.* [2] **56**, 297). — Flächenreiche Kry- [illegible] Alkohol. Schmelzp.: 50—51°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in [illegible], Aether und Petroleumäther. — Das Chlorhydrat dissociirt mit Wasser. — [illegible] $O_2N.HCl)_2PtCl_4$. Blättchen oder Nadeln (aus verdünnter Salzsäure). Schmelzp.: [illegible] 11°. — Pikrat $C_{18}H_{15}O_2N.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 144—145°.

Anilphenbutenylonsäureanilid $C_{22}H_{18}ON_2$ (*S. 445 bis* [illegible]
Constitution:
[illegible] Diphenyl-4-Phenyliminodihydropyrrolon(5) (?)
[Ring: N.C₆H₅ / H₅C₆.CH — CO / CH₂ — C:N.C₆H₅]
[illegible] GARZAROLLI-THURNLACKH, *M.* **20**, 486). *B.* {.... (DÖBNER, [illegible] KE, ...}; vgl. GA.-TH., *B.* **32**, 2274). Zu einer Lösung [illegible] Benzylidenanilin in dem zehnfachen Gewicht Benzol wird [illegible] molekulare Menge Brenztraubensäureester in 5%iger Benzollösung gefügt (Ausbeute: [illegible] der Theorie) (GA.-TH., *M.* **20**, 481).

[illegible] ***Phenylchinolincarbonsäure*** [Carbonsäure des 6-Phenylchinolins (Hptw. Bd. IV, [illegible] 429), CO_2H in o-Stellung zur Phenylchinolylbindung] $HO_2C.C_6H_4.C_9H_6N$ oder $(H_5C_6)(HO_2C)C_9H_5N$. *B.* Durch 20 Minuten langes Erhitzen von 5 g Fluorenonchinolin (S. 272)

punkt: 165°. — $(C_{17}H_{14}O_2N_2.HCl)_2PtCl_4$. Rothbrauner krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 180°. — $(C_{17}H_{14}O_2N_2.HCl)_2AuCl_3$. Nadeln. Schmelzp.: 133°.

2¹-p-Nitrobenzylolchinaldin s. *Hptw. Bd. IV, S. 454, Z. 25—20 v. u.*

2) *°4¹-Benzyllepidin, 4-Phenäthylchinolin* $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_2.CH_2.C_6H_5):CH\\N\text{———————}CH\end{matrix}$ (*S. 44*[illegible]). Einwirkung von Formaldehyd: KÖNIGS, *B.* **32**, 3605.

5) *3-Phenyl-5, 8-Dimethylchinolin:* 4-Oxyderivat $C_{17}H_{15}ON = NC_9H_3(OH)(CH_3)_2(C_6H_5)$. *B.* Durch Erhitzen des Condensationsproductes der Formylphenylessigsäureester (Spl. Bd. II, S. 954—955) mit p-Xylidin (Spl. Bd. II, S. 315) (BÖRNER, *C.* **1900** I, 122). — Nadeln (aus Aethylacetat). Schmelzp.: 254—256°. Löslich in Alkohol und Chloroform, sehr wenig löslich in Benzol und Aether.

6) *Aethophenylchinolin* $NC_9H_6.C_6H_4.C_2H_5$. **Oxyderivat, Aethyl-o-γ-Chinolylphenol** $NC_9H_6.C_6H_3(OH)(C_2H_5)$ s. **Homoapocinchen**, *Spl. Bd. III, S. 635.*

7) *4-p-Xylylisochinolin* $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_2.C_6H_4.CH_3):CH\\CH\text{———————}N\end{matrix}$. *B.* Aus (1 Mol.) Benzoyltetrahydroisochinolin (S. 145) und (1½ Mol.) p-Toluylsäurealdehyd (Spl. Bd. III S. 40[illegible]) bei 200° (RÜGHEIMER, ALBRECHT, *A.* **326**, 297). — Farblose Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 66—67°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, CS_2, Chloroform und heissem Ligroïn, schwer in heissem Wasser. — $(C_{17}H_{15}N.HCl)_2(HgCl_2)_3$. Farblose Nadeln (aus HCl-haltigem Alkohol). Schmelzp.: 160,5—162°. Löslich in heisser, verdünnter Salzsäure, schwer löslich in heissem Wasser. — $(C_{17}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Beginnt (getrocknet) sich bei 203° zu zersetzen. Ziemlich schwer löslich in HCl-haltigem Alkohol, noch schwerer in HCl-haltigem Wasser. — $C_{17}H_{15}N.H_2SO_4$. Nädelchen (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 209—210°. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, weniger in H_2SO_4-haltigem Wasser. — Pikrat $C_{17}H_{15}N.C_6H_3O_7N_3$. Rhombische Täfelchen oder Nadeln (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 196—197°.

6. °Basen $C_{18}H_{17}N$ (*S. 444—445*).

8) *2¹-Methyl-2¹-Benzylchinaldin* $NC_9H_6.CH(CH_3).CH_2.C_6H_5$. **Oxyderivat, ω-Methylol-ω-Benzylchinaldin** $C_{18}H_{17}ON = NC_9H_6.CH(CH_2.OH).CH_2.C_6H_5$. *B.* Neben dem Dimethylolderivat (s. u.), durch 38-stdg. Erhitzen von 5 g 2¹-Benzylchinaldin (S. [illegible]) mit 20 ccm 40%iger Formaldehydlösung im Wasserbade (KÖNIGS, *B.* **32**, 3606). — Prismen oder Täfelchen aus Aether. Schmelzp.: 113—114°. Leicht löslich. — Oxalat. Nadeln. Schwer löslich in Alkohol.

4) *4¹-Methyl-4¹-Benzyllepidin* $NC_9H_6.CH(CH_3).CH_2.C_6H_5$. **Oxyderivat, ω-Methylol-ω-Benzyllepidin** $C_{18}H_{17}ON = NC_9H_6.CH(CH_2.OH).CH_2.C_6H_5$. *B.* Durch 40-stdg. Erhitzen von 5 g 4¹-Benzyllepidin (s. o.) mit 20 ccm 40%iger Formaldehydlösung im Wasserbade (KÖNIGS, *B.* **32**, 3605). — Prismen (aus Benzol oder Alkohol). Schmelzp.: gegen 160°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol und Essigester. — $(C_{18}H_{17}ON)_2H_2PtCl_6$. Hellgelbrothe blätterige Krystallmasse. Schmelzp.: 234° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in verdünnter Salzsäure und Alkohol.

6a. Basen $C_{19}H_{19}N$.

1) *2¹, 2¹-Dimethyl-2¹-Benzylchinaldin* $NC_9H_6.C(CH_3)_2.CH_2.C_6H_5$. **Dioxyderivat, ω-Dimethylol-ω-Benzylchinaldin** $C_{19}H_{19}O_2N = NC_9H_6.C(CH_2.OH)_2.CH_2.C_6H_5$. *B.* Neben der Monomethylolverbindung (s. o.), durch 38-stdg. Erhitzen von 5 g 2¹-Benzylchinaldin (S. [illegible]) mit 20 ccm 40%iger Formaldehydlösung im Wasserbade (KÖNIGS, *B.* **32**, 3606). — Säulen aus Sprit. Schmelzp.: 141—142°. — $C_{19}H_{19}O_2N.HCl$. Krystallpulver. Schmilzt nach vorhergehendem Sintern unscharf gegen 185° und zersetzt sich bei etwa 190° unter Gasentwickelung.

2) *Diäthophenylchinolin* $NC_9H_6.C_6H_3(C_2H_5)_2$. **Oxyderivat, o-γ-Chinolyl-Diäthylphenol** $NC_9H_6.C_6H_2(C_2H_5)_2.OH$, s. **Apocinchen**, *Spl. Bd. III, S. 633.*

Dioxyderivat, o-γ-Oxychinolyl-Diäthylphenol $NC_9H_5(OH).C_6H_2(C_2H_5)_2.OH$, s. Apocinchen, *Hptw. Bd. III, S. 817 und Spl. Bd. III, S. 629.*

3) *4-p-Isopropylbenzyl-Isochinolin* $C_6H_4<\begin{matrix}C[CH_2.C_6H_4.CH(CH_3)_2]:CH\\CH\text{———————}N\end{matrix}$. *B.* Aus (1 Mol.) Benzoyltetrahydroisochinolin (S. 145) und (1½ Mol.) Cuminol (Spl. Bd. III, S. 4[illegible])

bei 200° (RCOHRIMER, ALBRECHT, *A.* **326**, 301). — Farblose Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 72,5—73,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, ziemlich leicht in Ligroïn, unlöslich in Wasser. — $C_{19}H_{19}N.HCl$. Mikroskopische quadratische Blättchen (aus heissem Benzol). Schwer löslich in heissem Benzol und HCl-haltigem Wasser, leichter in Alkohol. — $(C_{19}H_{19}N.HCl)_2HgCl_2$. Weisse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 197—198°. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser. — $(C_{19}H_{19}N.HCl)_2PtCl_4$. Beginnt bei 213° sich zu zersetzen. Unlöslich in verdünnter Salzsäure. — Pikrat $C_{19}H_{19}N.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 176°. Sehr leicht löslich in heissem Benzol, löslich in Wasser und Aether.

4) ***2-Methyl-3-Aethyl-4,5-Diphenylpyrrol*** $(C_6H_5)_2(C_2H_5)(CH_3)C_4>NH$. **2-Methyl-3-Aceto-4,5-Diphenylpyrrol** $C_{19}H_{17}ON = (C_6H_5)_2(CH_3.CO)(CH_3)C_4>NH$. *B.* Durch Eintragen von 10 g Zinkstaub in eine Lösung von 5 g Acetylaceton (Spl. Bd. I, S. 530) und 11,25 g Benziloxim (Spl. Bd. III, S. 222—223) in 60 g 75%iger Essigsäure (KNORR, LANGE, *B.* **35**, 3006). — Krystalle aus Alkohol.

6b. 2-Cumyläthylchinolin $C_{20}H_{21}N = NC_9H_6.CH_2.CH_2.C_6H_4.C_3H_7$.

2',2'-Dibromderivat, Cuminalchinaldin-Dibromid (vgl. S. 275) $C_{20}H_{19}NBr_2 = NC_9H_6.CHBr.CHBr.C_6H_4.C_3H_7$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 151° (v. GRABSKI, *B.* **35**, 1957).

6c. Base $C_{21}H_{23}ON$ =

```
CH2—CH—CH—CH.C6H5
|    NH  CH2  O
CH2—CH—CH—CH.C6H5
```

Keto-N-Methylderivat, Diphenyltetrahydropyronderivat des Tropinons

$C_{22}H_{23}O_2N$ =

```
CH2—CH——CH—CH.C6H5
|   N(CH3)  CO   O
CH2—CH——CH—CH.C6H5
```

, *s. Spl. Bd. III, S. 613.*

I. *Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-19}N$ (*S. 445—451*).

1. *Säuren $C_{16}H_{11}O_2N$ (*S. 445—446*).

1) ****2-Phenylchinolincarbonsäure(4)*** $C_6H_4<\begin{matrix}C(CO_2H):CH \\ N —— C.C_6H_5\end{matrix}$ (*S. 445*). *B.* {.... (DÖBNER, GIESECKE, ...}; vgl. GARZAROLLI-THURNLACKH, *B.* **32**, 2274). Aus Brenztraubensäure (Spl. Bd. I, S. 235—236) und Benzylidenanilin (Spl. Bd. III, S. 20) in viel Alkohol, neben Anilphenbutenylonsäureanilid (s. u.) (GA.-TH., *B.* **32**, 2276). Aus Isatin (Spl. Bd. II, S. 942) und Acetophenon (Spl Bd. III, S 90—91) durch KOH in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade (PFITZINGER, *J. pr.* [2] **56**, 292). — Schmilzt bei 208—209° unter schwacher Entwickelung von CO_2; bei höherer Temperatur erfolgt rascher Zerfall unter Bildung von 2-Phenylchinolin (S. 256). — $(C_{16}H_{11}O_2N.HCl)_2PtCl_4$. Nadeln aus Salzsäure. — $Ca(C_{16}H_{10}O_2N)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Schwer löslich in heissem Wasser. — $Ag.C_{16}H_{10}O_2N + \frac{1}{2}H_2O$.

Aethylester $C_{18}H_{15}O_2N = NC_{15}H_{10}.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus der Säure und alkoholischer Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (PF., *J. pr.* [2] **56**, 297). — Flächenreiche Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 50—51°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Petroleumäther. — Das Chlorhydrat dissociirt mit Wasser. — $(C_{18}H_{15}O_2N.HCl)_2PtCl_4$. Blättchen oder Nadeln (aus verdünnter Salzsäure). Schmelzp.: 210—211°. — Pikrat $C_{18}H_{15}O_2N.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 144—145°.

***Anilphenbutenylonsäureanilid** $C_{22}H_{18}ON_2$ (*S. 445 bis 446*). Constitution: 1,2-Diphenyl-4-Phenyliminodihydropyrrolon(5) (?)

```
           N.C6H5
H5C6.CH /      \ CO
   CH2 ———————— C:N.C6H5
```

(GARZAROLLI-THURNLACKH, *M.* **20**, 486). *B.* {.... (DÖBNER, GIESECKE, ...}; vgl. GA.-TH., *B.* **32**, 2274). Zu einer Lösung von Benzylidenanilin in dem zehnfachen Gewicht Benzol wird die molekulare Menge Brenztraubensäureester in 5%iger Benzollösung gefügt (Ausbeute: 90% der Theorie) (GA.-TH., *M.* **20**, 481).

5) ***Phenylchinolincarbonsäure*** [Carbonsäure des 6-Phenylchinolins (Hptw. Bd. IV, S. 429), CO_2H in o-Stellung zur Phenylchinolylbindung] $HO_2C.C_6H_4.C_9H_6N$ oder $(H_5C_6)(HO_2C)C_9H_5N$. *B.* Durch 20 Minuten langes Erhitzen von 5 g Fluorenonchinolin (S. 272)

mit 20 g Kali + einigen Tropfen Wasser auf 260° (Ausbeute: 40% der Theorie) (DIELS, STÄHLIN, *B.* **35**, 3283). — Monokline Prismen aus Alkohol, die gegen 245° erweichen und bei 264—265° (corr.) schmelzen. Schwer löslich in Aether und Chloroform, unlöslich in Wasser. — Kaliumsalz. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — Kupfersalz. Olivgrüne Kryställchen. Sehr wenig löslich in heissem Wasser, leichter in Alkohol.

2. *Säuren $C_{16}H_{11}O_3N$ (*S. 446—448*).

1) ***4-Oxy-2-Phenylchinolincarbonsäure(3)*** $C_6H_4<^{C(OH):C.CO_2H}_{N=\!=C.C_6H_5}$ (*S. 446*).

}*B.* .. Aethylester .... (JUST, ...}; D.R.P. 33497; *Frdl.* I, 201).

S. 447, Z. 26 v. o. statt: „192°" lies: „195°".

5) ***4-o-Oxyphenylchinolincarbonsäure(2)*** $C_6H_4<^{C(C_6H_4.OH):CH}_{N=\!=C.CO_2H}$ (*S. 448*).

B. {..... (BESTHORN, BANZHAF, JAEGLÉ, *B.* **27**, 3039}; D.R.P. 79173; *Frdl.* **IV**, 1142).

6) ***4-p-Oxyphenylchinolincarbonsäure(2)*** $C_6H_4<^{C(C_6H_4.OH):CH}_{N=\!=C.CO_2H}$ (*S. 448*).

B. {..... (BESTHORN, JAEGLÉ, *B.* **27**, 912}; D.R.P. 79173; *Frdl.* **IV**, 1141).

7) ***1-Oxy-3-Phenylisochinolincarbonsäure(4)*** $C_6H_4<^{C(CO_2H):C.C_6H_5}_{C(OH)\quad N}$ (*S. 448*).

Nitril, 3-Phenyl-4-Cyanisocarbostyril $C_6H_4<^{C(CN):C.C_6H_5}_{CO—NH}$ *s. Hptw. Bd II, S. 1897.*

S. 448, Z. 16 v. o. vor „ist" schalte ein: „(S. 432)".

8) ***Homoapocinchensäure, o-γ-Chinolylphenolcarbonsäure, γ-Oxycarboxyphenylchinolin*** $NC_9H_6.C_6H_3(OH).CO_2H$. *B.* Aus Aethylätherhomoapocinchensäure (s. u.) oder Chinolylphenetoldicarbonsäure (S. 270) durch siedende Bromwasserstoffsäure (KOENIGS, *J. pr.* [2] **61**, 38). — Flockige Fällung aus der Sodalösung durch Essigsäure. Schmelzp.: über 290°. Durch Destillation des Silbersalzes mit Zinkstaub entsteht reichlich 4-o-Oxyphenylchinolin (S. 258). — $Ag.C_{16}H_{10}O_3N + H_2O$. Farbloser unlöslicher Niederschlag.

Aethylätherhomoapocinchensäure $C_{18}H_{15}O_3N = NC_9H_6.C_6H_3(O.C_2H_5).CO_2H$. *B.* Aus Homoapocinchenäthyläther mit Braunstein und Schwefelsäure oder aus Ketohomoapocinchenäthyläther in Methylalkohollösung mit Jod oder durch Bromnatronlauge (K., *J. pr.* [2] **61**, 36). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 253—254°. Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in heissen verdünnten Mineralsäuren, leicht löslich in Carbonaten. Durch siedende Bromwasserstoffsäure entsteht Homoapocinchensäure. — $Ag.C_{18}H_{14}O_3N$. Schwer löslicher, beständiger Niederschlag.

9) ***Isaphensäure, 2-Oxy-3-Benzalindolenincarbonsäure(3¹)***

$C_6H_4<^{C:C(C_6H_5).CO_2H}_{N\quad >C.OH}$ *u. Derivate s. Hptw. Bd. II, S. 1898.*

3. *Säuren $C_{17}H_{13}O_2N$ (*S. 448*).

4) ***2,5-Diphenylpyrrolcarbonsäure(3)*** *u. Derivate s. Hptw. Bd. IV, S. 449—450 und Berichtigungen dazu unten.*

4. *Säuren $C_{17}H_{13}O_3N$ (*S. 448—450*).

S. 449, Z. 17—19 v. o. sind zu streichen. Vgl. B. ***21****, 3056.*

4) ***1-Oxy-3-p-Tolylisochinolincarbonsäure(4)*** $C_6H_4<^{C(CO_2H):C.C_6H_4.CH_3}_{C(OH)\quad N}$. **Nitril, 3-p-Tolyl-4-Cyanisocarbostyril** $C_{17}H_{12}ON_2$ = $C_6H_4<^{C(CN):C.C_6H_4.CH_3}_{CO—NH}$ *s. Spl. Bd. II, S. 1100.*

4a. 4-Oxyisocarbostyril-3-Phtaloylsäure $C_{17}H_{11}O_5N = C_6H_4<^{CO.CH—OC}_{CO.NH\ HO_2C}>C_6H_4$

bezw. $C_6H_4<^{CO.C:C(OH).C_6H_4.C}_{CO.NH}$ [illegible] alidderivats aus 4-Oxyisocarbostyril (s. u.) in warme[illegible] Eisessig und Extra-

biren des Niederschlages mit Ammoniak (GABRIEL, COLMAN, *B.* **35**, 2428). — Blättchen, die bei 265° noch nicht schmelzen.

Lacton der Enolform (Phtalidderivat aus 4-Oxyisocarbostyril $C_{17}H_9O_4N$ $= C_6H_4{<}{CO.C \atop CO.NH}$ $O{<}{C \atop OC}{>}C_6H_4$. *B.* Durch Erhitzen von 2 g 4-Oxyisocarbostyril mit 10 g Phtalsäureanhydrid auf 240° (G., C., *B.* **35**, 2422). — Dunkelrothgelbe Nadeln aus Aethylbenzoat. Schmelzp.: ca. 314°. Kaum löslich in Alkohol, löslich in ca. 100 Thln. Eisessig, viel leichter in Aethylbenzoat. Aus der gelben bis rothgelben Lösung in warmer 33%iger Kalilauge fällt verdünnte Salzsäure 4-Oxyisocarbostyril, während beim Eingiessen in Eisessig sich ein Gemisch von unverändertem Phtalidderivat mit 4-Oxyisocarbostyril-3-Phtaloylsäure abscheidet.

5. *Säuren $C_{18}H_{15}O_2N$ (*S. 450*).

3) ***2-Methyl-4,5-Diphenylpyrrolcarbonsäure(3)*** ${HO_2C.C \text{——} C.C_6H_5 \atop H_3C.C.NH.C.C_6H_5}$. **Aethylester** $C_{20}H_{19}O_2N = (CH_3)(C_6H_5)_2C_4(CO_2.C_2H_5){>}NH$. *B.* Durch Erhitzen von 10 g Benzoïn mit 6 g Aminocrotonsäureester und Kaliumbisulfat auf 140—170°; Ausbeute: 43% der Theorie (FEIST, *B.* **35**, 1559). Durch Zufügen von 5 g Zinkstaub zu einer Lösung von 4,5 g Benziloxim und 2,6 g Acetessigester in 40 g Eisessig (KNORR, LANGE, *B.* **35**, 3005). — Krystalle aus Methylalkohol. Schmelzp.: 202°. Löslich in Alkoholen, Eisessig und conc. Säuren, schwer löslich in Ligroïn, fast unlöslich in Wasser und Aether. Bei der Verseifung entsteht eine bei 182°(?) schmelzende Säure.

6. *Säuren $C_{18}H_{13}O_3N$ (*S. 450*).

***Phtalidylchinaldin** $C_{18}H_{13}O_2N$ (*S. 450*). Constitution: $C_6H_4{<}{CH(OH) \atop {>O \atop C:CH.C_9H_6N}}$? (EMMERT, LANGE, *A.* **315**, 324).

Phtalidylchinaldindibromid $C_{18}H_{13}O_2NBr_2$. *B.* Aus (1 Mol.) Phtalidylchinaldin (s. o.) und (1 Mol.) Brom in Benzol (E., L., *A.* **315**, 345). — Farblose Blättchen. Schmelzp.: 105°. Verliert beim Erhitzen HBr und geht in Chinophtalon über.

2) ***Aethyl-γ-Chinolylphenolcarbonsäure*** $NC_9H_5.C_6H_2(C_2H_5)(CO_2H)(OH)$. **Aethersäuren** $NC_9H_6.C_6H_2(C_2H_5)(CO_2H)(OR)$ siehe **Methyl- und Aethyl-Apocinchensäure**, *Hptw. Bd. III, S. 838—839.*

6a. Säuren $C_{18}H_{15}O_4N$.

1) ***Säure*** $C_6H_4{<}{C(OH)_2.CH_2\text{—}C_9H_6N \atop CO_2H}$ (Formelbild: Benzolring mit C(OH)₂.CH₂— am Chinolinring in 2-Stellung und CO₂H).

Verbindung $C_{18}H_{13}O_3N = C_6H_4{<}{C(OH).CH_2.C_9H_6N \atop {>O \atop CO}}$ s. *S. 198.*

2) ***Aethylol-o-γ-Chinolyl-Phenolcarbonsäure*** $NC_9H_6.C_6H_2(OH)(CO_2H).CH(OH).CH_3$. **Lacton** $C_{18}H_{13}O_3N = NC_9H_6.C_6H_2(OH){<}{CO \atop {>O \atop CH.CH_3}}$, *siehe* **Apocinchenoxysäurelacton**, *Spl. Bd. III, S. 634.*

6b. Säure $C_{18}H_{15}O_5N = HO_2C.C_6H_2(OH)_2.CH(OH).CH_2.C_9H_6N$.

Dimethyläthersäure-Lacton *s.* **Opianylchinaldin**, *Hptw. Bd. IV, S. 309.*

2. *Dicarbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-19}N$ (*S. 451—452*).

1. *Säuren $C_{17}H_{11}O_4N$ (*S. 451*).

3) ***2-Phenylchinolindicarbonsäure(3,4)*** $C_6H_4{<}{C(CO_2H):C.CO_2H \atop N \text{———} C.C_6H_5}$ $+ 2H_2O$. *B.* [Dur]ch Condensation von Isatinsäure (6 g) in alkalischer Lösung mit Benzoylessigester [(?]) bei gewöhnlicher Temperatur (ENGELHARD, *J. pr.* [2] **57**, 472). — Farblose Nädelchen.

Jodmethylat $C_{16}H_{12}NJ = C_{15}H_9N.CH_3J$. Gelbe Prismen. Schmelzp.: gegen 240°. Leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz (V., *B.* **34**, 769).

Methenylderivat des 10-Amino-9-Oxyphenanthrens $C_{15}H_9ON = C_{14}H_8<{}^{O}_{N}>CH$. *B.* Durch Einwirkung von CH_3J auf die alkalische Lösung oder von Dimethylsulfat auf die alkoholisch-alkalische Losung des Phenantbrenchinonmonoxims (PSCHORR, BRÜGGEMANN, *B.* **35**, 2744). Durch Erhitzen von salzsaurem 10-Amino-9-Oxyphenanthren mit conc. Ameisensäure auf 120° (P., B.). — Gelbbraune Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 145—146° (corr.). Löslich in den gebräuchlichen Mitteln, unlöslich in Wasser. Liefert durch Einwirkung von verdünnter alkoholischer Salzsäure salzsaures 10-Amino-9-Oxyphenanthren.

I. *Basen $C_{16}H_{11}N$ (*S. 452—453*).

1) ***Phenyl-α-Naphtylcarbazol, 2,1-Naphtocarbazol:*** (*S. 452*). *B.* Aus α-Naphtol, Phenylhydrazin und Phenylhydrazinchlorhydrat beim Erhitzen auf 180° (JAPP, MAITLAND, *Soc.* **83**, 278). — Nadeln (aus Benzol und Ligroïn). Schmelzp.: 225,5°.

3) ****1,2-Naphtocarbazol:*** (*S. 453*). *B.* Durch Destillation von Phenyl-Aziminonaphtalin (ULLMANN, *B.* **31**, 1697). Aus β-Naphtol, Phenylhydrazin und Phenylhydrazinchlorhydrat beim Erhitzen (JAPP, MAITLAND, *Soc.* **83**, 270). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 134—135°. Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn violett. — **Pikrat** $C_{16}H_{11}N.C_6H_3O_7N_3$. Rubinrothe Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 174—175° (unter Zersetzung).

*Nitrosoderivat $C_{16}H_{10}ON_2$ (*S. 453*). Schmelzp.: 144—145° (unter Zersetzung) (J., M.).
*Acetylderivat $C_{18}H_{13}ON$ (*S. 453*). Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 149° (J., M.).
*Benzoylderivat $C_{23}H_{15}ON$ (*S. 453*). Nadeln. Schmelzp.: 189,5° (J., M.).

4) ***Chinolylen-Phenylenmethan*** $C_6H_4<{}^{N\quad C\text{——}}_{CH:C.CH_2}>C_6H_4$. *B.* Durch Destillation von Chinolylenphenylenketon (s. u.) über ein Gemisch gleicher Theile Zinkstaub und Zinkoxyd (NOELTING, BLUM, *B.* **34**, 2471). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 166—167°. Leicht löslich in Benzol, Aether und Eisessig. Liefert bei der Destillation über PbO eine rothe Verbindung $\left[C_6H_4<{}^{N=C.C_6H_4}_{CH:C.C=}\right]_2$ (?)

Chinolylenphenylenketon $C_{16}H_9ON = C_6H_4<{}^{N\text{—}C\text{——}}_{CH:C.CO}>C_6H_4$. *B.* Durch Erwärmen von äquimolekularen Mengen Indandion(1,3) und o-Aminobenzaldehyd in Alkohol oder für sich auf dem Wasserbade (NOELTING, BLUM, *B.* **34**, 2470). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 175,5°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in verdünnten Säuren, sonst leicht löslich.

Oxim des Chinolylenphenylenketons $C_{16}H_{10}ON_2 = C_6H_4<{}^{N=C\text{——}}_{CH:C.C(:N.OH)}>C_6H_4$. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 261° unter Zersetzung (N., BL., *B.* **34**, 2470).

5) ***Fluorenchinolin*** oder . *B.* Durch vorsichtiges Anwärmen einer mit 36 g fein gepulverter Arsensäure und 40 g conc. Schwefelsäure versetzten Mischung von 25 g 2-Aminofluoren mit 75 g wasserfreiem Glycerin und 4—5-stdg. Erhitzen des Gemisches auf 140°. Ausbeute: 80% der Theorie (DIELS, STÄHLIN, *B.* **35**, 3276). — Blättchen aus Aether; Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 134,5° (corr.). Siedet bei 390—400° fast unzersetzt. Löslich in 40 Thln. siedendem Ligroïn, unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kalten Alkoholen, Benzol und Aceton. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Wird von Sn + HCl zu Fluorentetrahydrochinolin (S. 254) reducirt. Chromsäure oxydirt zu Fluorenonchinolin (S. 272) — $C_{16}H_{11}N.HCl$. Nadeln mit $2H_2O$ (aus verdunnter Salzsäure). Wird bei 110° wasserfrei, schmilzt [illegible]° (corr.) unter Zersetzung. Wird von siedendem Wasser partiell dissocirt. Färbt [illegible]nspahn feuerroth. — **Sulfat.** Grünlichgelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in [illegible]er.

Jodmethylat $C_{17}H_{14}NJ = C_{16}H_{11}N.CH_3J$. Goldgelbe Nadeln mit $1H_2O$ (aus ... Methylalkohol). Wird bei 110° unter Dunkelfärbung wasserfrei; zersetzt sich bei ... (corr.), ohne zu schmelzen (D., St., *B.* **35**, 3278).

Fluorenonchinolin $C_{16}H_9ON = C_6H_4{<}^{CO}{>}C_9H_5N$. *B.* Durch Oxydation von Fluorenchinolin mit Natriumdichromat in siedendem Eisessig (Diels, Stählin, *B.* **35**, ...). Aus 2-Aminofluorenon und Glycerin durch 4—5-stdg. Kochen unter Zusatz von ... Schwefelsäure und Arsensäure (D., St.). — Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 191° (corr.). Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in kaltem Alkohol, sehr ... in Ligroïn, leicht in Benzol und Chloroform. Beim Verschmelzen mit Kali entsteht eine Phenylchinolincarbonsäure (S. 267, Nr. 1, 5). — **Chlorhydrat.** Gelbe Nadeln (aus verdünnter Salzsäure).

Fluorenonchinolinjodmethylat $C_{17}H_{12}ONJ = C_{16}H_9ON.CH_3J$. Rothe Kryställchen mit $1H_2O$. Sintert gegen 240° und zersetzt sich dann, ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich (D., St., *B.* **35**, 3282).

Verbindungen $C_{16}H_{11}ON$. a) **Aethenyl-10-Amino-9-Oxyphenanthren** $C_{16}H_{11}ON = \begin{matrix} C_6H_4.C.N \\ C_6H_4.C.O \end{matrix}{>}C.CH_3$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von salzsaurem 10-Amino-9-Oxyphenanthren mit der achtfachen Menge Acetanhydrid, neben 10-Acetamino-9-Acetoxyphenanthren (J. Schmidt, *B.* **35**, 3130). — Gelbliche Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 146–147°. In warmen verdünnten Mineralsäuren mit intensiv blauer Farbe löslich.

b) Naphtophenoxazin $C_6H_4{<}^{NH}_{O}{>}C_{10}H_6$. **Diacetylderivat eines Bz-Oxyderivats, Diacetyl-Dihydronaphtophenoxazon** $C_{20}H_{15}O_4N$ = [Formelbild: —N(CO.CH₃)—, —O—, O.CO.CH₃]. *B.* Durch Eintragen von Zinkstaub in eine warme Lösung von Naphtophenoxazon (S. 278) in Eisessig + Acetanhydrid (O. Fischer, Hepp, *B.* **36**, 1809). — Nädelchen (aus Benzol-Alkohol). Schmelzp.: 206°.

Naphtophenoxazon *und* **Phenonaphtoxazon** *s. Hptw. Bd. IV, S. 460 und Spl. Bd. IV, S. 277–278.*

c) Phenochinoxanthen $C_6H_4{<}^{CH_2}_{O}{>}C_9H_5N$. **Ketoderivat** *s.* **Phenochinoxanthon**, *Hptw. Bd. IV, S. 975.*

Thio-Phenylnaphtylamine, Naphtophenthiazine $C_{16}H_{11}NS = C_{10}H_6{<}^{NH}_{S}{>}C_6H_4$ *siehe Hptw. Bd. II, S. 867, 887.*

α-Naphtophenasthioniumhydroxyd $C_{16}H_{11}ONS$ = [Formelbild: N, S—OH]

— **Pikrat** $C_{22}H_{12}O_7N_4S = C_{10}H_6{<}^{N}_{S}{>}C_6H_4$ (am S: $O.C_6H_2(NO_2)_3$). *B.* Aus Thiophenyl-α-Naphtylamin (Hptw. Bd. II, S. 887) durch Oxydation mittels $FeCl_3$ in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Pikrinsäure (Kehrmann, Gressly, Misslin, *A.* **322**, ...). — Chocoladebraune Nädelchen. Löslich in englischer Schwefelsäure mit violettrother Farbe. Giebt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure das entsprechende Chlorid.

β-Naphtophenasthioniumhydroxyd $C_{16}H_{11}ONS$ = [Formelbild: N, S, OH]

— **Pikrat** $C_{22}H_{12}O_7N_4S = C_{10}H_6{<}^{N}_{S}{>}C_6H_4$ (am S: $O.C_6H_2(NO_2)_3$). *B.* Analog der entsprechenden α-Verbindung (s. o.) (K., Gr., *A.* **322**, 48). — Grüne Nädelchen. Die Lösung in heisser, sehr verdünnter Salzsäure ist anfangs grün, wird aber bald missfarbig. Englische Schwefelsäure löst mit violettblauer Farbe, die auf Zusatz von viel Wasser in Olivengrün übergeht.

Phenonaphtasthion $C_{16}H_9ONS$ *s. S. 278–279.*

2. *Basen $C_{17}H_{13}N$ (*S. 454–456*).

1) ****Benzylidenchinaldin, Benzalchinaldin, 2-Styrylchinolin*** $C_6H_4{<}^{CH:CH}_{N—C.CH:CH.C_6H_5}$ (*S. 454–455*). *B.* Entsteht neben Benzylanilin (Spl. Bd. II, ...

S. 289) beim Kochen von trans- oder cis-1,3-Dianilinobuten(1) (Spl. Bd. II, S. 234, Z. 10 u. 22 v. o.) mit Benzaldehyd (Eibner, *A.* **318**, 85). — Durch Reduction mit Natrium + Alkohol entsteht 2-Phenäthyl-Tetrahydrochinolin (S. 241) (v. Grabski, *B.* **35**, 1958).

***Nitrobenzalchinaldin** $C_{17}H_{12}O_2N_2$ = $NC_9H_6.CH:CH.C_6H_4.NO_2$ (*S. 454*). c) o-Nitroverbindung. *B.* Durch 30-stdg. Erhitzen von 8 g o-Nitrobenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 9) und 7 g Chinaldin (S. 196) im Rohre auf 130—140° (Löw, *B.* **36**, 1666). — Gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 103°. Löslich in Aether, Benzol, CS_2 und Chloroform, unlöslich in Wasser. — $C_{17}H_{12}O_2N_2.HCl$. Gelbe Nadeln (aus verdünnter Salzsäure). Schmelzp.: 253°. — $(C_{17}H_{12}O_2N_2.HCl)_2.3HgCl_2$. Gelbgrüne Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 235°. — $(C_{17}H_{12}O_2N_2.HCl)_2TlCl_3$. Irisirende Blättchen. Schmelzp.: 228°. — $(C_{17}H_{12}O_2N_2.HCl)_2PtCl_4$. Hellbraune mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 223°. Schwer löslich in Salzsäure. — $(C_{17}H_{12}O_2N_2.HCl.AuCl_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 241° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in Wasser und Salzsäure. — $C_{17}H_{12}O_2N_2.HNO_3$. Gelbe Nadeln (aus verdünnter Salpetersäure). Schmelzp.: 178°. — Sulfat. Schmelzp.: 238°.

Brom-o-Nitrobenzalchinaldin $C_{17}H_{11}O_2N_2Br$. *B.* Aus dem in CS_2 dargestellten Dibromid des o-Nitrobenzalchinaldins (s. o.) durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol (L., *B.* **36**, 1668). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 274°. Löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform.

p-Methoxybenzalchinaldin $C_{18}H_{15}ON$ = $NC_9H_6.CH:CH.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von 10 g Chinaldin (S. 196) mit 8 g Anisaldehyd (Spl. Bd. III, S. 59) und einer Spur Chlorzink auf 180° (Bialon, *B.* **35**, 2786). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 126°. — $C_{18}H_{15}ON.HCl$. Gelbe Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 208°. — $(C_{18}H_{15}ON.HCl)_2PtCl_4$. Flocken. Schmelzp.: 254°. — $C_{18}H_{15}ON.HCl.AuCl_3$. Flocken. Schmelzp.: 199°. Löslich in verdünnter Salzsäure.

2) ***Benzallepidin, 4-Styrylchinolin*** $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH:CH.C_6H_5):CH \\ N \text{———————} CH\end{matrix}$ (*S. 455*).

***Nitrobenzallepidin** $C_{17}H_{12}O_2N_2$ = $NC_9H_6.CH:CH.C_6H_4.NO_2$ (*S. 455*). b) o-Nitroverbindung. *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von 3,5 g 4-Methylchinolin (S. 200) mit o-Nitrobenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 9) auf 130—140° (Löw, *B.* **36**, 1669). — Gelbe irisirende Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 162°. Löslich in Benzol, $CHCl_3$ und CS_2, unlöslich in Wasser. — $C_{17}H_{12}O_2N_2.HCl$. Hellgelbe Blättchen (aus verdünnter Salzsäure). Schmelzpunkt: 257—258°. — $C_{17}H_{12}O_2N_2.HCl.HgCl_2$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 244°. Schwer löslich in Salzsäure. — $(C_{17}H_{12}O_2N_2.HCl)_2PtCl_4$. Schmelzp.: 262° (unter Zersetzung). — $C_{17}H_{12}O_2N_2.HCl.AuCl_3$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 235°. — Nitrat. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 178°. — Jodmethylat. Rothe Krystalle. Schmelzp.: 237°.

c) p-Nitroverbindung. *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von 4-Methylchinolin mit p-Nitrobenzaldehyd auf 150° (L., *B.* **36**, 1670). — Gelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 221°. — $C_{17}H_{12}O_2N_2.HCl$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 272°. — $(C_{17}H_{12}O_2N_2.HCl)_2HgCl_2$. Gelbe mikroskopische Krystalle aus Alkohol. Sintert bei 235°, schmilzt bei 240—241°. — $(C_{17}H_{12}O_2N_2.HCl)_2PtCl_4$. Gelbbraune Kryställchen. Färbt sich bei 270° dunkel, schmilzt aber bei 300° noch nicht. — $C_{17}H_{12}O_2N_2.HCl.AuCl_3$. Nadeln. Schmelzp.: 236°. — $C_{17}H_{12}O_2N_2.HBr$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 297°. — Pikrat $C_{17}H_{12}O_2N_2.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 287°.

Brom-o-Nitrobenzallepidin $C_{17}H_{11}O_2N_2Br$. *B.* Aus o-Nitrobenzallepidin (s. o.) und Brom in CS_2 erhält man einen dunkelrothen Niederschlag, der mit CS_2 ausgewaschen wird (L., *B.* **36**, 1670). — Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Färbt sich bei 230° dunkel, schmilzt bei 243°.

3) ***2,6-Diphenylpyridin*** $N<\begin{matrix}C(C_6H_5):CH \\ C(C_6H_5).CH\end{matrix}>CH$ (*S. 455*). **2,6-Diphenylpyridon** $\begin{matrix}C_6H_5.C—NH.C.C_6H_5 \\ CH.CO.CH\end{matrix}$ *s. Hptw. Bd. III, S. 304, Z. 28 v. o. und Berichtigungen dazu im Spl. Bd. III, S. 236.*

4) ***Dihydro-Phenonaphtacridin*** $C_{10}H_6<\begin{matrix}NH \\ CH_2\end{matrix}>C_6H_4$ (*S. 456*). **Ketoderivat** *und Abkömmlinge* [illegible] **Phenonaphtacridon** *u. s. w., Hptw. Bd. IV, S. 464.*

5) ***2'-Methyl-***[illegible]***phtocarbazol*** $C_{10}H_6<\overset{NH}{—}>C_6H_3.CH_3$. *B.* Durch Destilliren von p-Tolyl[illegible] (Ullmann, *B.* **31**, 1698). — Schmelzp.: 181°.

6) ***Dihydr***[illegible]***en*** $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 \\ CH_2\end{matrix}>C_9H_5N$. **Diketoderivat** *und Abkömmlinge desselben* [illegible]**hinon** *u. s. w., Hptw. Bd. IV, S. 461—463 und Spl.*

[illegible] *V, S. 1096 sub V, 4.*

α'-Phenyl-Nitro-α-stilbazoldibromid (vgl. S. 281) $C_{19}H_{14}O_2N_2Br_2$ = $NC_5H_3(C_6H_5)$.CHBr.CHBr.$C_6H_4.NO_2$. a) o-Nitroverbindung. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in heissem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser (THORRAUSCH, *B.* **35**, 416).

b) m-Nitroverbindung. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 169°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (TH., *B.* **35**, 417).

α'-Phenyl-α-pikolyl-Nitrophenylalkin $C_{19}H_{16}O_3N_2$ = $NC_5H_3(C_6H_5).CH_2.CH(OH).C_6H_4.NO_2$. a) o-Nitroverbindung. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von 2,6-Methylphenylpyridin (Hptw. Bd. IV, S. 377—378) und o-Nitrobenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 9) auf 160° (THORRAUSCH, *B.* **35**, 419). — Nadeln mit 1 H_2O (aus verdünntem Alkohol), die bei 65° sintern, bei ca. 95° schmelzen und bei längerem Stehen zu einem gelben Oel zerfliessen, in welchem die wasserfreie Base vorliegen dürfte. Leicht löslich in heissem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. — Chlorhydrat. Gelbe Nädelchen (aus wenig Wasser + etwas Salzsäure). Schmelzp.: 182°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $(C_{19}H_{16}O_3N_2.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerothe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 156°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{19}H_{16}O_3N_2.HAuCl_4 + H_2O$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

b) p-Nitroverbindung. *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von 8 g 2,6-Methylphenylpyridin mit 7 g p-Nitrobenzaldehyd und 2 g Wasser auf 140° (OLLENDORFF, *B.* **35**, 2782). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Chloroform, unlöslich in Wasser. — $C_{19}H_{16}O_3N_2.HCl + H_2O$. Tafeln (aus Alkohol + etwas Salzsäure). Schmelzp.: 126°. — $(C_{19}H_{16}O_3N_2.HCl)_2PtCl_4$. Prismen. Schmelzp.: 212°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

5) ***2,6-Di-p-tolylpyridin*** $NC_5H_3(C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Aus dem Oxim des ω-p-Methylcinnamyliden-p-Methylacetophenons durch Destilliren (SCHOLTZ, WIEDEMANN, *B.* **36**, 852). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 162°. Sehr leicht löslich in Aether und warmem Alkohol. Nur sehr schwach basisch. — $C_{19}H_{17}N.HAuCl_4$. Blättchen (aus alkoholischer Salzsäure). Schmelzp.: 211—212°. — Pikrat $C_{19}H_{17}N.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 174°.

6) ***2,4-Diphenyl-3-Aethylpyridin.*** Oxyketoderivat s. **2,4-Diphenyl-6-Oxy-3-Acetopyridin**, *S. 277.*

4a. Basen $C_{20}H_{19}N$.

1) ***2-Cumylvinyl-Chinolin, Cuminalchinaldin*** $NC_9H_6.CH:CH.C_6H_4.C_3H_7$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von je 10 g Chinaldin und Cuminol auf 180—190° (v. GRABSKI, *B.* **35**, 1956). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 102°. Leicht löslich in Aether und CS_2, unlöslich in Wasser. — $C_{20}H_{19}N.HCl$. Gelbe Nädelchen (aus viel verdünnter Salzsäure). Sintert bei 68°, schmilzt bei 186°. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 207—208°. Löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Wasser und Salzsäure. — Platinsalz. Krystallinisch. Schmelzp.: 229—230°. Unlöslich. — Pikrat. Dunkelgelbe Tafeln. Schmelzp.: 212°. Löslich in heissem Benzol und Alkohol.

2) ***4-Cumylvinyl-Chinolin, Cuminallepidin*** $NC_9H_6.CH:CH.C_6H_4.C_3H_7$. *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen molekularer Mengen Lepidin und Cuminol mit einer Spur $ZnCl_2$ auf 200—210° (LOEW, *B.* **36**, 1671). — Nicht umkrystallisirbare Flocken. — $C_{20}H_{19}N.HCl + H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Sintert bei 140°, schmilzt bei 217°. — $(C_{20}H_{19}N.HCl)_2PtCl_4$. Schmelzp.: 242°. — $C_{20}H_{19}N.HCl.AuCl_3$. Braunrothe Kryställchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 178°.

3) ***2-Phenyl-6-p-Tolyläthylpyridin*** $NC_5H_3(C_6H_5)(CH_2.CH_2.C_6H_4.CH_3)$. **6¹,6²-Dibromderivat, p-Methyl-α'-Phenyl-α-Stilbazoldibromid** $C_{20}H_{17}NBr_2$ = $NC_5H_3(C_6H_5)$.CHBr.CHBr.$C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus p-Methyl-α'-Phenyl-α-Stilbazol (S. 282) und Brom in CS_2 (DIERIG, *B.* **35**, 2778). — Täfelchen aus Wasser. Schmelzp.: 173°. Schwer löslich in Aether und Alkohol, kaum löslich in Wasser.

5. *Basen $C_{21}H_{21}N$ (*S. 457—458*).

1) ****Tetrahydro-Dibenzal-αα'-lutidin, 2,6-Bisphenäthylpyridin*** $N \lessdot \begin{matrix} C(CH_2.C_6H_5).CH \\ C(CH_2.C_6H_5):CH \end{matrix} > CH$ (*S. 457*). **Dinitrotetrabromderivat, Bis-p-nitrobenzallutidin-Tetrabromid** (vgl. S. 285) $C_{21}H_{15}O_4N_3Br_4$ = $NC_5H_3(CHBr.CHBr.C_6H_4.NO_2)_2$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 252° (WERNER, *B.* **36**, 1688).

*Verbindungen $C_{11}H_{13}ON$ (S. ...

N-Methyl-Ketodem...

5-Phenyl-2-Styryloxazol C_6H_5 ...

β-Methoxyphenyl-μ-Cinname... ... IV, S. 465—466 und 5...

3. *Basen $C_{18}H_{15}N$ (S. 45...

2) 2-Phenyl-6-p-Tol... Oxime des 1 Phenyl ... Ausbeute: 25% der Th... Schmelzp.: 89°. ... Hellrothe Nadeln ... Alkohol. Schm... punkt: 163°. Z...

...benzyliden-N-Methyl...

... Naphtoisoxazin und ... CH(C_6H_5).NH ... O——CH.C_6H_5

3) 4-Phen... ... Verbindungen entstehen neben einander ...

$C_{18}H_{15}O_2N$ ... durch Einwirkung von β-Naphto... säuren ... Gegenwart von NH_3 (Betti, G. 33 I, 22. — (B... Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 137° — ... mit verdünnter Salzsäure unverändert und ... Färbung.

... = $NC_5H_3(CH_2.CH_2.C_6H_4.CH_3)_2$. ...-lutidin-Tetrabromid (vgl. S. ... Nädelchen aus Eisessig + Wasser ... unlöslich in Alkohol und Wasser (W...

...verbindungen der Basen $C_nH_{2n-19}N$ (S. 458—460).

... statt: „300°" lies: „350°".

... 4 $NC_5H_3(C_6H_5)_2.CO_2H$ (S. 458). B. Man ... Methyl- oder -Aethylester nach und nach ... das Gemisch unter möglichstem Luft... hat, überlässt es 24 Stunden sich selbst, ... in 500 g Wasser wieder auf, filtrirt die ... und säuert das Filtrat an (Kloss, B. ... Schmelzp.: 278—279°. Fast unlöslich in ... Nitrobenzol. — Kalium- und Natrium-... durch überschüssiges Alkali gefällt. — Natrium-... aus ... Wasser und Alkohol. Verliert bei 120° 3½ Mol. ...

... Basen ...

...carbonsäure (3) $C_6H_5.C$ ... CH——C(OH) ... N ... C(CO_2H)·C.C_6H_5

... B. Bei der Einwirkung von alkoholischem ... carbonsäureester; das Ammoniakadditionsproduct ... $2NH_3$ wird in die Silberverbindung ... mit C_2H_5J behandelt und das Reactionsproduct ... — Farblose Prismen (aus Alkohol). Schmelz... (unter geringer Zersetzung). Löst sich in Alkalien, nicht ...

... -Carbonsäure $HO_2C.C_6H_4.C(OH):CH.C_9H_6N$ ... und Derivate s. Chinophtalon u. s. w. Hy...

... S. 396—398.

2b. Säure $C_{19}H_{15}O_3N$ = $C_6H_4\langle{}^{C(OH):CH-C_9H_5N-CH_3}_{CO_2H}$.

Lacton $C_6H_4\langle{}^{C:CH.C_9N_5N.CH_3}_{CO}\rangle O$ *und Derivate s. Methylchinophtalon u. s. w. Hptw. Bd. IV, S. 329 u. Spl. Bd. IV, S. 206—207.*

3a. Säure $C_{19}H_{13}O_5N$ = $C_6H_4\langle{}^{C(OH):CH.C_9H_5(CO_2H)N}_{CO_2H}$.

Lacton, Phtalon der 2-Methylchinolincarbonsäure(4) $C_{19}H_{11}O_4N$ = $C_6H_4\langle{}^{C:CH.C_9H_5(CO_2H)N}_{CO}\rangle O$. *B.* Aus 2-Methylchinolincarbonsäure(4), Phtalsäureanhydrid und $ZnCl_2$ bei 170—180° (PFITZINGER, *J. pr.* [2] **56**, 292). — Mikroskopische Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: über 300°. — Natriumsalz. Gelbe, voluminöse Flocken.

S. 459, Z. 1 v. u. muss die Structurformel lauten: „$HO_2C.C_6H_4.C\langle{}^{C(CO_2H):C.CO_2H}_{N:C(C_6H_5).CH}$".

5a. Dibenzoylpyridindicarbonsäuren $C_{21}H_{13}O_6N$ = $NC_5H_3(CO.C_6H_4.CO_2H)_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 175.*

5b. „Isolauronolyl-β-Naphtocinchoninsäure" $C_{23}H_{21}O_2N$ = $C_{10}H_6\langle{}^{C(CO_2H)}_{N:C(C_9H_{13})}\rangle CH$. *B.* Man erhitzt Isolauronolaldehyd, β-Naphtylamin und Brenztraubensäure in absolutalkoholischer Lösung auf dem Wasserbade (BLANC, *A. ch.* [7] **16**, 214). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 257°.

6. *„Citral-β-Naphtocinchoninsäure" $C_{23}H_{23}O_2N + \frac{1}{2}H_2O$ = $C_{10}H_6\langle{}^{C(CO_2H)=}_{N:C(C_9H_{15})}\rangle CH$ + $\frac{1}{2}H_2O$ (*S. 460*). Die aus gewöhnlichem Citral (Spl. Bd. III, S. 378) hergestellte Säure schmilzt bei 197° (DÖBNER, *B.* **31**, 3195; STIEHL, *J. pr.* [2] **58**, 88), nach mehrfachem Umkrystallisiren bei 199—200° (TIEMANN, *B.* **31**, 3318); die aus Citral b (Spl. Bd. III, S. 378) dargestellte Säure schmilzt bei 200° (T., KERSCHBAUM, *B.* **33**, 881).

2. Keton einer Base $C_nH_{2n-21}N$.

2,4-Diphenyl-6-Oxy-3-Acetopyridin $C_{19}H_{15}O_2N$ = $C_6H_5.C\langle{}^{CH\text{——}C(OH)}_{C(CO.CH_3):C(C_6H_5)}\rangle N$. *B.* Die Verbindung $C_{21}H_{21}O_3N$ $\left(= C_6H_5.C\langle{}^{CH.CO.O.C_2H_5}_{C(CO.CH_3):C(C_6H_5).NH_2}\ [?]\right)$ (s. Spl. Bd. II, S. 1105, Z. 21 v. u.) wird auf 300° erhitzt (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **75**, 781). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 225°.

N. *Basen $C_nH_{2n-23}N$ (*S. 460—466*).

1. *Basen $C_{16}H_9N$ (*S. 460*).

***Phenonaphtoxazon** $C_{16}H_9O_2N$ (*S. 460, Z. 15 v. o. als* **Naphtophenoxazon** *aufgeführt*). Zur Nomenclatur vgl. O. FISCHER, HEPP, *B.* **36**, 1809. Ortsbezeichnung der Substituenten nach KEHRMANN, GAUHE, *B.* **30**, 2131:

[Strukturformel mit Bezifferung 1–10, N, O:, O]

***Nitrophenonaphtoxazon** $C_{16}H_8O_4N_2$ = $O_2N.C_{16}H_8O_2N$ (*S. 460*). a) *x-Nitroderivat (*S. 460, Z. 8 v. u.*). *B.* Beim Erwärmen von Phenonaphtoxazon mit der vierfachen Menge conc. Salpetersäure (K., G., *B.* **30**, 2136). — Braungelbe Nädelchen. Schmelzp.: 234—235°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig und Benzol. Lösung in conc. Schwefelsäure violettroth.

[illegible] Erhitzen von 2-Oxynaphtochinon [illegible] [illegible]säure (K., G., *B.* **30**, 2182). — Gelb[illegible] [illegible] Schmelzp.: 246—247°. Unlöslich in [illegible] [illegible] und Benzol, schwer in Alkohol und [illegible] [illegible]säure mit braunrother Farbe.

[illegible] Amino-5-Nitrophenol und 2-Oxynaphtochinon [illegible] messingglänzende Nadeln aus Eisessig. Sch[illegible] [illegible] Wasser und Alkalien, schwer löslich in Alkohol, [illegible] [illegible] Fluorescenz in Eis[illegible] [illegible] löslich mit rothbrauner [illegible]

[illegible] $C_{1?}H_{15}ON_2Cl$ =

[illegible] $C_{1?}H_9O_2N = (O:)^4C_6H_3<^{N(1)}_{O—}>C_{10}H_6$ · $Cl(CH_3)_2N$: [illegible]

[illegible] aus p-Nitrosophenol und β-Naphtol [illegible] von $ZnCl_2$, neben indophenolartigen alkalilöslichen Fa[illegible] [illegible] 38, 1867). — Braune Nadeln aus Benzol. Sintert gegen 200°, [illegible] [illegible] in Chloroform, schwer in Aether und Alkohol. Lösung [illegible] [illegible] auf Zusatz von Wasser violett, dann braun unter Absch[illegible] [illegible] mit Zinkstaub in Eisessig + Acetanhydrid das Diacetylder[illegible] [illegible] (S. 272). Mit Anilin in Alkohol entsteht Anilino-Naphtophe[illegible] [illegible] einer alkoholischen Lösung mit starken Säuren in symm. Ox[illegible] [illegible] über; letztere Verbindung bildet sich in kleiner Menge, neb[illegible] [illegible] auch bei der Einwirkung von CH_3J (O. F., H.).

Naphtophenoxazonoxim $C_{16}H_{10}O_2N_2 = (HO.N:)^4C_6H_3<^{N(1)}_{O—}>C_{10}H_6$. *B.* D[illegible] [illegible] entsteht durch Kochen einer alkoholischen Naphtophenoxazonlösung (s. [illegible] [illegible]hydrat, neben kleinen Mengen einer alkalilöslichen Oxyve[illegible] [illegible]glänzende Warzchen aus Aceton; Lösung in conc. Schwefelsäure blau) (O[illegible] [illegible] 36 [illegible]). — Dunkelblaue, grünglänzende Nadeln. Sehr wenig löslich. L[illegible] [illegible] + etwas Alkohol violett mit rother Fluorescenz, in 40%igem Alkohol [illegible] [illegible] mit blutrother Fluorescenz; Lösung in conc. Schwefelsäure ro[illegible] — $C_{16}H_{10}O_2N_2$, HCl. Stahlblaue Prismen.

Naphtolonaphtophenoxazon $C_{26}H_{15}O_3N$. *B.* Aus β-Naphtol und p-Nitro[illegible] in Eisessig + conc. Salzsäure (O. F., H., *B.* **36**, 1814). — Bronceglänzende Pris[illegible] (Pyridin + etwas Alkohol). Schmilzt oberhalb 360°. Sehr wenig löslich in [illegible] Alkohol mit rother, in Benzol und Aether mit braunrother Farbe, löslich i[illegible] Alkalien unter Zersetzung mit grünlichgelber Nuance. Lösung in conc. Schwe[illegible] blaugrün, auf Zusatz von Wasser violett, dann roth unter Abscheidung brauner [illegible] Beim Erhitzen mit Eisessig + conc. Salzsäure auf 150—160° entsteht β-Naphtol [illegible] anderen Producten.

symm. Oxyphenonaphtoxazon $C_{16}H_9O_2N = (HO)^4C_6H_3<^{N(1)}_{O—}>C_{10}H_5$:[illegible] Durch Kochen einer alkoholischen Naphtophenoxazonlösung (s. o.) mit starken [illegible] in kleiner Menge auch — neben dem entsprechenden Methyläther (s. u.) — beim Be[illegible] von Naphtophenoxazon mit CH_3J (O. FISCHER, HEPP, *B.* **36**, 1810). — Braunrothe [illegible] [illegible] Lösung in conc. Schwefelsäure kornblumenblau. Die [illegible] mit etwas Alkohol versetzte, alkalische Lösung fluorescirt roth.

symm. Methoxyphenonaphtoxazon $C_{17}H_{11}O_2N = (CH_3.O)^4C_6H_3<^{N(1)}_{O—}>C_{10}$[illegible] *B.* Durch Erhitzen von Naphtophenoxazon (s. o.) mit CH_3J in Methylalkohol [illegible] Ueberdruck, neben etwas Oxyphenonaphtoxazon (s. o.) (O. F., H., *B.* **36**, 1[illegible] [illegible] Nadeln aus Pyridin. Schmelzp.: 270—271°. Unzersetzt destillirb[illegible] [illegible] in Aether, leichter in heissem Alkohol und Benzol mit gelber Farbe. [illegible] [illegible] in Chloroform. Die orangerothe Eisessiglösung fluorescirt grünlich und [illegible] auf Zusatz von HCl roth. Lösung in conc. Schwefelsäure blau, auf Zusatz von Wasser violett, dann roth, schliesslich unter Abscheidung [illegible] Flocken gelbroth.

Phenonaphtoxthion $C_{16}H_9ONS$ =

B. Aus [illegible]-Naphtophenoxthoniumsulfat (vgl. S. 272) durch längeres [illegible] mit Wasser stark verdünnten schwefelsauren Lösung bei ge[illegible] Temperatur (KEHRMANN, KRAMER, *A.* **322**, 55). — Hellbraun-

rothe Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 176°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol und Alkohol mit orangerother Farbe. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist schmutzig violett.

2. *Basen $C_{17}H_{11}N$ (*S. 461—465*).

1) *_Anthrachinolin:_ (*S. 461—463*).

$C_6H_4 \langle {CH-} {CH-} \rangle$ (Strukturformel)

S. 461. Z. 26 v. u. statt: „158°" lies: „185°".

***3,4-Dioxyanthrachinolinchinon, Alizarinblau** $C_{17}H_9O_4N = C_6H_4<(CO)_2>C_6(OH)_2<{CH:CH \atop N\ \ =\ \ CH}$ (*S. 461—462*). *B.* Aus β-Aminoalizarin (Spl. Bd. III, S. 303) und Acrolein (Spl. Bd. I, S. 482) in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung (ORTH, D.R.P. 62703; *Frdl.* III, 247). — Ueber **Nitro- und Amino-Alizarinblau** vgl.: Höchster Farbw., D.R.P. 59190; *Frdl.* III, 249. Condensation mit Anilin: BAYER & Co., D.R.P. 86539; *Frdl.* IV, 312; Sulfurirung des Condensationsproducts: B. & Co., D.R.P. 89862; *Frdl.* IV, 327. Die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Alizarinblau führt zur Bildung höher hydroxylirter Verbindungen (vgl. unten und Hptw. Bd. IV, S. 462—463) Alizarinblaugrün, Alizaringrün, Dioxyalizarinblau, Alizarinindigoblau u. s. w.), vgl.: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 46654, 47252; *Frdl.* II, 111, 116; R. SCHMIDT, GATTERMANN, *J. pr.* [2] **44**, 103; GRÄBE, PHILIPS, *A.* **276**, 21; Einführung von Hydroxylgruppen durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure und Borsäure: B. & Co., D.R.P. 81961; *Frdl.* IV, 275.

***Lösliches Alizarinblau „S"** $C_{17}H_9O_4N + 2NaHSO_3$ (*S. 462*). [*Darst.* .... (BRUNCK, GRÄBE, *B.* **15**, 1784]; vgl. auch: D.R.P. 17695, 28008; *Frdl.* I, 168, 169).

Ueber **Alizarinblausulfonsäuren** aus Aminoalizarinsulfonsäuren (vgl. Spl. Bd. III, S. 304) durch Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure in Gegenwart einer Nitroverbindung vgl.: B. & Co., D.R.P. 50164, 50708; *Frdl.* II, 118, 120.

***Alizaringrün** $C_{17}H_9O_6NS$ (*S. 462—463*). Einwirkung von NH_3: B. & Co., D.R.P. 72204; *Frdl.* III, 240.

Ueber **Trioxyanthrachinolinchinone** aus Amino-Anthrapurpurin und Flavopurpurin (vgl. Spl. Bd. III, S. 312) vgl.: H. F., D.R.P. 54624; *Frdl.* II, 122.

***3,4,5,8-Tetraoxyanthrachinolinchinon, Dioxyalizarinblau** $C_{17}H_9O_6N$ (*S. 463*). Oxydation mit $MnO_2 + H_2SO_4$: B. & Co., D.R.P. 68113, 71306; *Frdl.* III, 219, 232.

***Pentaoxyanthrachinolinchinon, Alizarinindigblau** $C_{17}H_9O_7N$ (*S. 463*). Oxydation mit $MnO_2 + H_2SO_4$: B. & Co., D.R.P. 71306; *Frdl.* III, 232.

6) _1,2-Naphtacridin, Pheno-1,2-Naphtacridin:_ Zur Bezifferung vgl.: ULLMANN, NÄF, *B.* **33**, 907. — *B.* Beim Erhitzen von β-Naphtol mit o-Aminobenzylalkohol (Spl. Bd. II, S. 644) oder seinen Derivaten (U., BÄZNER, *B.* **35**, 2670). Entsteht auch beim Erhitzen von o-Aminobenzylalkohol mit β-Naphtylamin und salzsaurem β-Naphtylamin (U., B.). Aus β-Naphtol, Anilin und Oxymethylen (Spl. Bd. I, S. 467) (U., D.R.P. 123260; *C.* **1901** II, 568). — Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 131°. Leicht löslich in Alkohol mit gelber Farbe und blauer Fluorescenz, sehr wenig in Ligroïn, löslich in Benzol und Aether. Eisessig löst mit gelber Farbe und blaugrüner, conc. Schwefelsäure mit grüner Fluorescenz.

(Strukturformel mit Bezifferung 1'–4', 1–10; 9 = CH, 10 = N)

3. *Basen $C_{18}H_{13}N$ (*S. 465*).

4) _2'-Methyl-1,2-Naphtacridin, p-Tolunaphtacridin:_ *B.* Durch Erhitzen von 2,2'-Dioxy-1,1'-Dinaphtylmethan (Spl. Bd. II, S. 610) mit p-Toluidin und dessen Chlorhydrat auf 150—160°, neben geringen Mengen der Dihydroverbindung (S. 274) (ULLMANN, NÄF, *B.* **33**, 907; D.R.P. 119573; *C.* **1901** I, 978). Durch Destilliren der aus Anhydroformaldehyd-p-Toluidin (Spl. Bd. II, S. 283—284) und β-Naphtol bei 160—200° entstehenden, gelben, gegen 280° schmelzenden Verbindung $C_{19}H_{21}ON$, neben β-Naphtol (U., N., *B.* **33**, 907; D.R.P. 117472; *C.* **1901** I, 348). — *Darst.* In eine auf 150° erhitzte Mischung von 14,4 g β-Naphtol und 10,7 g p-Toluidin werden 4 g Oxymethylen (Spl. Bd. I, S. 467) langsam eingetragen; nach Ablauf der Reaction wird

b) 2-Nitroderivat. *B.* Beim 12-stdg. Erhitz
2-Amino-4-Nitrophenol in 80%iger Essigsäure (K
Nädelchen oder Blättchen aus Eisessig. Schmelz
und Alkalien, ziemlich löslich in Eisessig und Be
unverändert löslich in englischer Schwefelsäure mi

c) 3-Nitroderivat. *B.* Aus 2-Amino-5-N
(K., G., *B.* 30, 2134). — Gelbbraune, messingg
punkt: 253—254°. Unlöslich in Wasser und Alk
mit gelber Farbe und grünlichgelber Fluorescen
essig und Benzol, unverändert löslich mit ro
Farbe in englischer Schwefelsäure.

Ueber β-Naphtolviolett $C_{16}H_{13}ON_2Cl$ =
vgl. Spl. Bd. II, S. 527.

Naphtophenoxazon $C_{16}H_9O_2N = (O:)^4C_6H_3$

B. Durch Erwärmen von p-Nitrosophenol un
in Eisessig unter Zusatz von $ZnCl_2$, neben
(O. Fischer, Hepp, *B.* 36, 1807). — Braune Na
bei 211°. Leicht löslich in Chloroform, schw
Schwefelsäure blaugrün, auf Zusatz von W
von Flocken. Liefert mit Zinkstaub in E
Dihydroverbindung (S. 272). Mit Anilin
Geht beim Kochen seiner alkoholischen L
naphtoxazon (s. u.) über; letztere Verbin
Methyläther, auch bei der Einwirkung von

Naphtophenoxazonoxim $C_{16}H_{10}O_2N$

hydrat entsteht durch Kochen einer al
Hydroxylaminchlorhydrat, neben kleiner
(bronceglänzende Wärzchen aus Aceton,
B. 36, 1812). — Dunkelblaue, grünglä
Alkalien + etwas Alkohol violett mit
HCl rothviolett mit blutrother Fluoresc
— $C_{16}H_{10}O_2N_2.HCl$. Stahlblaue Prismen

Naphtolonaphtophenoxazon C_{26}
in Eisessig + conc. Salzsäure (O. F., H
Pyridin + etwas Alkohol). Schmilzt
Alkohol mit rother, in Benzol und A
Alkalien unter Zersetzung mit grünlic
blaugrün, auf Zusatz von Wasser viol
Beim Erhitzen mit Eisessig + conc. S
anderen Producten.

Symm. Oxyphenonaphtoxazon

Durch Kochen einer alkoholischen Na
in kleiner Menge auch — neben dem
von Naphtophenoxazon mit CH_3J (O. F
(aus 60%iger Essigsäure). Lösung in
mit etwas Alkohol versetzte, alkalische

Symm. Methoxyphenonaphtoxa

B. Durch Erhitzen von Naphtophen
geringem Ueberdruck, neben etwas Oxy
Röthlichbraune Nadeln aus Pyridin. S
wenig löslich in Aether, leichter in he
leicht in Chloroform. Die orangeroth
auf Zusatz von HCl roth. Lösung in
Zusatz von Wasser violett, dann roth,
gelber Flocken gelbroth.

Phenonaphtazthion $C_{16}H_9ON$
B. Aus α-Naphtophenazthioniumsul
Stehen der mit Wasser stark verdünnt
wöhnlicher Temperatur (Kehrmann, K

unlöslich in Wasser. Sehr zersetzlich. Spaltet
Wassertypus H_2S ab unter Bildung von Methyl-

$S.C_6H_5$. *B.* Aus Phenylacridinmethyliumchlorid
Thiophenol (H., H., *B.* 35, 880). — Graugelbe,
Leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol
Zersetzung. Verdünnte Säuren spalten Thio-

henyl-6-Styrylpyridin $NC_5H_3(C_6H_5).CH:CH.C_6H_5$.
lnaer Mengen 2,6-Methylphenylpyridin und Benz-
33, 3494). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol).
Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser. —
Salzsäure, Blättchen aus Alkohol oder wässerigem
$N.HCl)_2ZnCl_2$. Gelbe rundliche Krystalle. —
Schmelzp.: 220°. Leicht löslich in verdünnter Salz-
Alkohol. — $C_{19}H_{15}N.HAuCl_4$. Rothe Krystalle aus
löslich in heissem Wasser.

azol $C_{19}H_{14}O_2N_2 = NC_5H_3(C_6H_5).CH:CH.C_6H_4.NO_2$.
Durch 6-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen 2,6-Methyl-
aldehyd auf 200° (Thorrausch, *B.* 35, 415). — Gelbe
Alkohol). Schmelzp.: 62°. Leicht löslich in heissem
in Wasser. — $C_{19}H_{14}O_2N_2.HCl$. Citronengelbe Nadeln.
löslich in heissem Alkohol und verdünnter Salzsäure. —
Schmelzp.: 219°. Leicht löslich in heissem Alkohol,
$O_2N_2.HCl)_2PtCl_4$. Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 200°.
schwer in Wasser. — $(C_{19}H_{14}O_2N_2.HCl)_2AuCl_3 + 2H_2O$.
Alkohol + verdünnter Salzsäure und etwas Goldchlorid).
in heissem Alkohol, schwer in Wasser. — $C_{19}H_{14}O_2N_2$.
verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 238°.
B. Durch 8-stdg. Erhitzen molekularer Mengen 2,6-Methyl-
zaldehyd mit etwas Chlorzink auf 160° (Th., *B.* 35, 417).
Schmelzp.: 139°. Leicht löslich in Aether und CS_2, löslich in
— $C_{19}H_{14}O_2N_2.HCl$. Blassgelbe Nadeln (aus verdünntem
Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — $(C_{19}H_{14}O_2N_2$.
Nädelchen. Schmelzp.: 262° (unter Zersetzung). Schwer lös-
— $C_{19}H_{14}O_2N_2.HCl.AuCl_3$. Nadeln. Schmelzp.: 178—179°.
Alkohol, schwer in Wasser. — $C_{19}H_{14}O_2N_2.HBr$. Gelbliche
Alkohol). Schmelzp.: 263°. Schwer löslich in Wasser,

B. Durch 24-stdg. Erhitzen von 7 g 2,6-Methylphenyl-
nzaldehyd und $^1/_2$ g Chlorzink, unter langsamem Steigern der
Ollendorff, *B.* 35, 2783). — Blättchen aus Alkohol. Schmelz-
Alkohol, Aether und CS_2, unlöslich in Wasser. — $C_{19}H_{14}O_2N_2$.
verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 135°.

-stilbasol $C_{19}H_{15}ON = NC_5H_3(C_6H_5).CH:CH.C_6H_4.OH$. *B.*
von 2,6-Methylphenylpyridin mit Salicylaldehyd auf 200°
— Nädelchen aus Benzol. Schmelzp.: 188°. — $C_{19}H_{15}ON.HCl$
Nadeln (aus verdünnter Salzsäure). Schmelzp.: 126—127°. Leicht
Aceton. — Platinsalz. Amorph. Schmelzp.: 190°. Ziemlich
— $C_{19}H_{15}ON.HAuCl_4$. Braunrothe Nadeln (aus verdünntem
89°. Leicht löslich in heisser verdünnter Salzsäure. Sehr zer-

hoxy-α-stilbasol $C_{20}H_{17}ON = NC_5H_3(C_6H_5).CH:CH.C_6H_4.OCH_3$.
Erhitzen von 15 g 2,6-Methylphenylpyridin mit 12 g Anisaldehyd
auf 180° (Ollendorff, *B.* 35, 2783). — Nadeln aus Alkohol.
ht löslich in heissem Alkohol, Aether und CS_2, unlöslich in
HCl. Gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 200°.
Cl_2. Gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 221°.
nnter Salzsäure, schwerer in Alkohol. — $2C_{20}H_{17}ON.HCl.TlCl_3$.
verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 98°. Leicht löslich in Alkohol,
Salzsäure. — $(C_{20}H_{17}ON.HCl)_2PtCl_4$. Säulchen (aus verdünntem
245°. — $C_{20}H_{17}ON.HBr$. Fächerförmige Krystalle (aus verdünntem

langsam auf 200° [illegible] $C_{20}H_{15}O_2N = NC_5H_3(C_6H_5).C$[illegible]
Fast weisse Nädelchen [illegible]
holische Lösung [illegible]
Schwefelsäure [illegible] äquimolekularer Mengen von 2,6-[illegible]
löslich in Wasser [illegible]
$C_{18}H_{15}N.HNO_3$ [illegible] B. 35, 418). — Nädelch[illegible]

2-Meth[illegible] löslich in heissem Alkohol und [illegible]
Eintragen [illegible] ein Monobromderivat (?) [Nädelch[illegible]
4 % [illegible] löslich in heissem Alkohol und [illegible]
mit W[illegible] Gelbe Nädelchen (aus verdünntem A[illegible]
in hei[illegible] schwer in Wasser.
rigen [illegible] Schmelzp. 242°. Schwer

[illegible]

[illegible]acridin.

[illegible] Einwirkung von alkoho- [illegible] in die Methylenbase [illegible] letztere mit β-Naphtol [illegible] — Schwachgelbe

(Structural formula: CH … N)

[illegible] $C_6H_4<^{CH_2.C——C.CH_2}_{CH_2.C.NH.C}>C_6H_4$. N-Phenyl[illegible]

[illegible]-Phtalyl-N-Phenylpyrrol $C_{23}H_{13}O_2N$ =

[illegible] C_6H_4. B. Aus 2-Brom-1,4-Naphtochinon-3-α,γ-Diket[illegible]

[illegible] Anilin in Eisessig (STADLER, B. 35, 3959). — Rothe [illegible]
[illegible] in alkoholischer Kalilauge. Lösung in conc. Schwefelsäu[illegible]

[illegible]

[illegible]-Stilbazol. *2-Phenyl-6-p-Methylstyrylp*[illegible]
[illegible] B. Durch 12 stdg. Erhitzen von 10 g 2,6-Methyl[illegible] [illegible] und etwas Chlorzink auf 180—190° (DIERIG, [illegible] Schmelzp. 118°. Sehr leicht löslich in Aether, [illegible] in Alkohol und Ligroïn, kaum in Wasser. — $C_{20}H_{17}$[illegible] Sintert bei 195°, schmilzt bei 202°. Löslich in Wa[illegible] — $C_{20}H_{17}N.HCl.HgCl_2$. Hellgelbe Nädelchen. Sch[illegible] und Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_{20}H_{17}N.HCl$[illegible] in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aet[illegible] Nädelchen. Schmelzp.: 196°. Löslich in [illegible]

[illegible]-Pyrhydrinden $\begin{matrix}HC.C(C_6H_5):C.CH_2\\ OC_6H_4.N:C.CH_2\end{matrix}>CH_2$. (Zur Bezifferu[illegible]

[illegible] B. Durch [illegible] Erhitzen von 1-Phenacylobenzylcyclopent[illegible] [illegible]hydrat und Alkohol auf 120—180° ([illegible] [illegible] von HCl-Gas in eine Benzollösung des [illegible] (St., V.). — Prismen (aus verdünntem Al[illegible] [illegible] HCl. Krystallmasse. Schmelzp.: 225°. Sehr [illegible] — Pikrat $C_{20}H_{17}N.C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe N[illegible]

[illegible] Gelbgrüne Nadeln (aus verdünntem [illegible] (St., V., B. 35, 3977).

[illegible] Diphenyl-α-Pyridyltrimethylen = [illegible]

[illegible] durch Erhitzen von 25 g α-Pikolin, [illegible]

[illegible] B. 36, 118). — Krystalle aus Benzol. S[illegible] ziemlich in Aether, unlöslich in Wasse[illegible] [illegible] kein Brom. — $C_{20}H_{17}N.HCl$. Nädelch[illegible] [illegible] ist aber bei 220° noch nicht völlig gesch[illegible]
[illegible] B. Durch Einwirkung rauch[illegible] [illegible] (L., B. 36, 119). — Gelber kr[illegible] [illegible] Sehr wenig löslich.

-Dimethyl-Dihydro-9-Phenyl-
:

H₃C· CH(C₆H₅) ·CH₃ NH

Erhitzen von Benzaldehyd, p-Toluidin
en Chlorhydrat auf 200—220° neben
echenden Acridinbase (S. 285) (ULLMANN,
020). — Farblose Nadeln (aus Benzol
iger Essigsäure). Schwer löslich in Alkohol und Aether. Reducirt alkoholisch-
alische $AgNO_3$ Lösung.

-Diphenyl-5 (oder 7?)-Methyl-Bz-Tetrahydrochinolin $C_{22}H_{21}N$ = (CH_3)
H_8N. *B.* Aus 1-Methyl-2- oder 4-Phenacylobenzylcyclohexanon(3) (Spl. Bd. III,
urch Kochen mit Hydroxylaminchlorhydrat in wasserfreien Solventien oder durch
von HCl-Gas in eine Benzollösung des 1-Methyl-2- oder 4-Phenacylobenzyl-
anon(3) Oxims (Spl. Bd. III, S. 234) (STOBBE, *B.* **35**, 3978). — Prismen oder schief-
Tafeln (aus Aether oder Alkohol). Schmelzp.: 112—113°. Leicht löslich in
CS_2 und Chloroform, schwerer in Aether, Alkohol und Ligroïn. Die gelbe
in conc. Schwefelsäure fluorescirt intensiv blauviolett. Die Salze werden von
langsam zerlegt. Wird von $KMnO_4$ vorwiegend zu Benzoësäure oxydirt. —
$HCl)_2PtCl_4$. Orangefarben. — Pikrat $C_{22}H_{21}N.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Alkohol.
ich bei 192—200°.

methylat $C_{23}H_{24}NJ$ = $(CH_3)(C_6H_5)_2C_9H_8N.CH_3J$. *B.* Durch mehrtägiges Er-
Base mit CH_3J und Aether auf 100° (ST., *B.* **35**, 3981). — Krystalle (aus
Schmelzp.: 204—206°.

enzylpyridin (*S. 466*). *Der Artikel ist hier zu streichen; vgl. dagegen Hptw.*
S. 477.

*Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-21}N$ (*S. 466*).

yridinphenylenketoncarbonsäure $C_{19}H_{11}O_3N$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 459.*

$C_{19}H_{13}O_4N$ = Formel I.

Formel I. Formel II.

$C_5H_3(CO_2H)N$ $C_5H_3(CO_2H)N$

C(OH) C

HO· ·OH HO· ·OH

9-Phenyldihydroacridincarbonsäure(9) $C_{20}H_{15}O_2N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)(CO_2H)}{NH}>C_6H_4$

Nitril des N-Methylderivats, N-Methyl-Phenylcyandihydroacridin $C_{21}H_{16}N_2$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)(CN)}{N.CH_3}>C_6H_4$. *B.* Aus Phenylacridinjodmethylat (s. u.) und KCN (HANTZSCH, KALB, *B.* **32**, 3126). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 176°.

O. *Basen $C_nH_{2n-23}N$ (*S. 466—472*).

2. *Basen $C_{19}H_{13}N$ (*S. 466—469*).

S. 467, Z. 3 v. o. statt: „**Jodmethylat**" *lies:* „**Jodäthylat**".

4) ***9-Phenylacridin*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)}{N}>C_6H_4$ (*S. 467—468*). *B.* Durch Erhitzen von 9-Oxy- oder 9-Aethoxy-10-Methyl-9-Phenyl-9,10-Dihydroacridin (vgl. S. 280) über den Schmelzpunkt (DECKER, *B.* **35**, 3077). — Bei der Destillation des Phenylacridins mit Zinkstaub entstehen neben harzigen Substanzen Acridin (S. 245) und Benzol (VORLÄNDER, STAUDINGER, *A.* **309**, 378). — $AgNO_3$-Verbindung $(C_{19}H_{13}N)_2AgNO_3$. Durch Einwirkung von alkoholischer $AgNO_3$-Lösung auf eine alkoholische Lösung von Phenylacridin. Gelbe Nadeln (VAUBEL, *Ch. Z.* **25**, 739).

*Phenylacridinmethyliumhydroxyd $C_{19}H_{13}N(CH_3).OH$ (*S. 467*). — Chlorid $C_{19}H_{13}N.CH_3Cl$. Wird durch Natriumsulfhydrat in N-Methyl-Phenyldihydroacridinthiol (S. 280), durch Thiophenol in dessen Phenyläther (S. 281) übergeführt. Wird durch benzolsulfinsaures oder toluolsulfinsaures Natrium in wässeriger Lösung nicht gefällt, auch nicht durch Alkalisulfite (HANTZSCH, HORN, *B.* **35**, 881). — *Jodid, Phenylacridinjodmethylat $C_{19}H_{13}N.CH_3J$ (*S. 467*). *B.* Aus 9-Oxy-10-Methyl-9-Phenyl-9,10-Dihydroacridin (S. 280) und CH_3J bei 100° (D., *B.* **35**, 3079). Durch Alkalien entsteht zunächst eine klare Lösung, welche an Aether nichts abgiebt, und in welcher das entsprechende Hydroxyd anzunehmen ist; diese Lösung trübt sich bei 0° sehr langsam, beim Erhitzen rasch unter Abscheidung der entsprechenden „Pseudobase" (*Derselbe freie Base), des N-Methyl-Phenyldihydroacridols (S. 280) (H., KALB, *B.* **32**, 3120). Die wässerige Lösung des Jodmethylats bleibt beim Versetzen mit KCN-Lösung anfangs klar, scheidet dann aber allmählich durch Umlagerung des primär entstandenen echten Cyanids das N-Methyl-Phenylcyandihydroacridin (s. o.) ab. — Dijodid des Jodmethylats $C_{20}H_{16}NJ_3 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)}{N(CH_3)(J:J_2)}>C_6H_4$. *B.* Durch Einwirkung von Jod auf 9-Oxy-10-Methyl-9-Phenyl-9,10-Dihydroacridin in Chloroform (D.). Aus 9-Phenylacridinjodmethylat (s. o.) und Jod in Chloroform (D.). Schwarzrothe Tafeln aus Chloroform. Schmelzp.: 148—150°. Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Alkohol unter Bildung von N-Methylphenylacridinäthylalkoholat (s. u.). Liefert mit Säuren Phenylacridinmethyliumsalze, mit Basen oder Hyposulfit 9-Oxy-10-Methyl-9-Phenyl-9,10-Dihydroacridin.

Methylschwefelsaures Salz $C_{21}H_{19}O_4NS = C_{19}H_{13}N(CH_3)(O.SO_2.O.CH_3)$. *B.* Aus Phenylacridin und Dimethylsulfat (Hptw. Bd. I, S. 331) (ULLMANN, *A.* **327**, 118). — Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

p-Toluolsulfosaures Salz $C_{27}H_{23}O_3NS = C_{19}H_{13}N(CH_3)(O.SO_2.C_7H_7)$. *B.* Aus Phenylacridin und p-Toluolsulfonsäuremethylester in Nitrobenzollösung (U., WERNER, *A.* **327**, 122). — Löslich in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

***N-Methylphenylacridinäthylalkoholat** $C_{22}H_{21}ON$ (*S. 467, Z. 2 v. u.*). Constitution: $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)(O.C_2H_5)}{N(CH_3)}>C_6H_4$ (vgl. D., *B.* **33**, 1716). *B.* Beim Umkrystallisiren des N-Methyl-Phenyldihydroacridols (S. 280) aus Alkohol (BERNTHSEN, *B.* **25**, 1747; vgl. H., K., *B.* **32**, 3116). Durch Kochen von 9-Methoxy- oder 9-Isobutyloxy-10-Methyl-9-Phenyl-9,10-Dihydroacridin (S. 280) mit absolutem Alkohol (D., *B.* **35**, 3073). Durch längeres Kochen des 9-Phenylacridinjodmethylatdijodids (s. o.) mit Alkohol (D.). — Schmelzp.: 111° (H., K.). Zerfällt oberhalb seines Schmelzpunktes partiell unter geringer Gasentwickelung unter Bildung von Phenylacridin und Aethylalkohol.

S. 467, Z. 2 v. u. statt: „*B.* 427" *lies:* „*B.* **19**, 427".

3. *Basen $C_{20}H_{15}N$ (*S. 469*).

1) **2,3-Diphenylindol* $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)}{NH}>C.C_6H_5$ (*S. 469*). [*B.* ....., (E. FISCHER, *A.* **236**, 136); vgl. *D.R.P.* 38784; *Frdl.* I, 153).

Di-α-furyl-β-Naphtoisoxazin $C_{20}H_{15}O_3N = C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_4H_3O).NH}{O(\beta)\text{———}CH.C_4H_3O}$ (vgl. BETTI, *G.* **31** I, 377). *B.* Bei der Condensation von β-Naphtol, Furfurol (Spl. Bd. III, S. 317) und Ammoniak in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (B., *G.* **30** II, 15). — Weisse Nadeln (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 115°. Giebt in Benzinlösung mit ätherischer $FeCl_3$-Lösung eine intensive Violettfärbung.

4. *Basen $C_{21}H_{17}N$ (*S. 469—470*).

1) **2,6-Dibenzallutidin, 2,6-Distyrylpyridin* $N<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH:CH.C_6H_5).CH}{C(CH:CH.C_6H_5):CH}>CH$ (*S. 469*). **Bis-p-nitrobenzallutidin** $C_{21}H_{15}O_4N_3 = NC_5H_3(CH:CH.C_6H_4.NO_2)_2$. *B.* Entsteht in sehr geringer Menge durch 8-stdg. Erhitzen von 14 g p-Nitrobenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 10) mit 5 g 2,6-Dimethylpyridin (S. 102) und etwas $ZnCl_2$ auf 160—170° (WERNER, *B.* **36**, 1687). — Gelbe Blättchen (aus wenig verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt 168—169°. Löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Wasser. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. — $C_{21}H_{15}O_4N_3.HCl + H_2O$. Gelbe Nadeln. Färbt sich bei 220° dunkel, schmilzt bei 263° unter Zersetzung. Löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{21}H_{15}O_4N_3.HCl)HgCl_2$. Nädelchen aus Alkohol. Färbt sich bei 240° dunkel, schmilzt bei 275°. Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — $(C_{21}H_{15}O_4N_3.HCl)_2PtCl_4$. Röthlichgelbe Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 250°. — $C_{21}H_{15}O_4N_3.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe Nädelchen aus Alkohol. Färbt sich bei 208°, schmilzt bei 233°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — Pikrat $C_{21}H_{15}O_4N_3.C_6H_3O_7N_3$. Nädelchen. Schmelzp.: 246°.

S. 469, Z. 3 v. u. Die Structurformel muss lauten: [Strukturformel: Benzolring mit CH_3, $C.C_6H_5$, $C.C_6H_5$, NH]

S. 470, Z. 12 v. o. Die Structurformel muss lauten: [Strukturformel: Benzolring mit H_3C, $C.C_6H_5$, $C.C_6H_5$, NH]

5) *2,7-Dimethyl-9-Phenylacridin* $H_3C.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{C(C_6H_5)}>C_6H_3.CH_3$. *B.* Durch Entamidiren des Tolubenzoflavins (Spl. zu Bd. IV, S. 1212) oder durch 10-stdg. Erhitzen von p-Ditolylamin (Hptw. Bd. II, S. 486) mit Benzoësäure und $ZnCl_2$ auf 260° (R. MEYER, GROSS, *B.* **32**, 2361). Beim Erhitzen von Benzaldehyd, p-Toluidin und dessen Chlorhydrat auf 200—220°, neben der Dihydroverbindung (S. 283) (ULLMANN, *B.* **36**, 1020). — Schwach gelbe Nadeln. Schmelzp.: 172° (U.); 166—167° (M., GR.). Leicht löslich in Benzol mit schwach gelber Farbe. Die Lösungen in Alkoholen zeigen bläuliche, diejenigen in Säuren starke grüne Fluorescenz; fügt man zur Lösung des Chlorhydrats in verdünntem Alkohol Ammoniak, so geht die grüne Fluorescenz in eine violette über. — $C_{21}H_{17}N.HCl$. Hellgelbe Nadeln oder Tafeln (aus conc. Salzsäure). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Die Chloroformlösung fluorescirt lebhaft grün. — $C_{21}H_{17}N.H_2SO_4$. Tafeln aus Alkohol; Säulen aus $CHCl_3$. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkoholen. Die Lösungen fluoresciren intensiv grün. Bichromat $(C_{21}H_{17}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Orangegelbe Krystalle. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Jodmethylat $C_{22}H_{20}NJ = C_{21}H_{17}N.CH_3J$. Rothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 156—157° (R. M., GR., *B.* **32**, 2364).

2,7-Dimethyl-9-Nitrophenylacridin $C_{21}H_{16}O_2N_2 =$
$CH_3.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_4.NO_2)}{N}>C_6H_3.CH_3$. a) m-Nitroderivat. *B.* Durch Erhitzen von m-Nitrobenzyliden-p-Toluidin bezw. 3^1-Nitro-$2^2,2^3$-Diamino-$5^2,5^3$-Dimethyltriphenylmethan (Spl. zu Bd. IV, S. 1047) mit p-Toluidin und dessen Chlorhydrat neben der entsprechenden Dihydroverbindung (Spl. zu Bd. IV, S. 1076) (ULLMANN, *B.* **36**, 1024). — Bräunliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 268°. Löslich in Eisessig und conc. Schwefelsäure mit Orangefarbe.

9-Phenyldihydroacridincarbonsäure [illegible] Theile p-Nitrobenz[illegible] [illegible] 200—210°, neben Ammo[illegible] [illegible]). — Braune Blättche[illegible] [illegible]ol mit dunkelgelber Farbe [illegible]

Nitril des N-Methylderivats. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5).CN}{N.CH_3}>C_6H_4$. *B.* Aus Phen[illegible] *B.* **32**, 3126). — Weisse [illegible]

[illegible] $<\genfrac{}{}{0pt}{}{O.C(C_6H_5)_2}{N.CH_3}$. **4-Ketod**[illegible]

[illegible] *B.* 10 g Benzilsäure [illegible] werden erwärmt und [illegible] FINDLAY, *Soc.* **75**, 1025). — [illegible] schwer löslich in Benzol, Alkoh[illegible] [illegible] mit starker Essigsäure Benzim[illegible] [illegible] HJ **Benzamid** (Spl. Bd. II, S. 7[illegible]

2. *Basen [illegible]

4) *9-*Ph*[illegible]

9-Oxy[illegible] Schm[illegible] [illegible]

[illegible] $<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH:CH.C_6H_4.CH_3).CH}{C(CH:CH.C_6H_4.CH_3):CH}>CH$. *B.* [illegible] α,α′-Lutidin (S. 240), durch 10-st[illegible] [illegible]aldehyd und etwas $ZnCl_2$ a[illegible] [illegible] Schmelzp.: 202°. Löslich in ca. 83[illegible] [illegible] Benzol. — $C_{22}H_{21}N.HCl + H_2O$. [illegible] [illegible] unter Zersetzung. Leicht löslich in A[illegible] [illegible] — $C_{22}H_{21}N.HCl.HgCl_2$. Gelblichgrüne [illegible] [illegible] unter Zersetzung. — $(C_{22}H_{21}N.HCl)$[illegible] [illegible] Zersetzung. Kaum löslich in Wass[illegible] [illegible] Nadeln. Schmelzp.: 177°. — $C_{22}H$[illegible] [illegible], schmilzt bei 272°. — **Pikrat** C[illegible] [illegible] Schmelzp.: 225°. Fast unlöslich in Wasser und [illegible]

[illegible] *-9-Phenylacridin* $(CH_3)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)}{N}>C_6H_2(CH_3)_2$ [illegible] auf a m-Xylidin und dessen Chlorhydrat (U[illegible] [illegible] Nadeln. Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in A[illegible] [illegible] Lösung mit grüner Fluorescenz.

*Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-23}N$ (*S. 470—472*).

[illegible] (S. 470—472).

[illegible] *benzoësäure* $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{C(C_6H_4.CO_2H)}>C_6H_4$ (*S. 470—471*). *B.* Dur[illegible] [illegible] R. MEYER, GROSS, *B.* **32**, 2369).

[illegible] *B.* Das salzsaure Salz entsteht be[illegible] [illegible] PCl_5 in 15 g Nitrobenzol (DAMMANN, G[illegible] [illegible] Kochen mit $AlCl_3$ in CS_2 entsteht das Keto[illegible] [illegible] — $C_{20}H_{12}ONCl.HCl$. Gelbe Nadeln.

[illegible] *-Oxyacridyl-o-Benzoësäure*" lies: „*2-Oxyac*[illegible]

F. *Basen $C_nH_{2n-25}N$ (*S. 472—476*).

[illegible]

[illegible] $C_{20}H_{15}O_2N$ s. *Hptw. Bd. III, S. 724.*

... 1902 I, ... 1902 II, ... 9-Acridyl- ... S. 286) mit $AlCl_3$ ... Orangerothe Blättchen ... Holzgeist. Schmelzp.: ... Lösung in Pyridin citronengelb, ... gelb, in conc. Schwefelsäure

CH_3 CO

...-Biphenylenindol: $C_6H_4.C$ / $C_6H_4.C$ / NH

... Erhitzen von Phenanthron mit Phenylhydrazin im Wasser... auf 200° (JAPP, FINDLAY, *Soc.* **71**, 1124). — Hellbraune ... Schmelzp.: 188—189°. Unlöslich in Salzsäure, löslich in ...schwefelsäure mit blauer Farbe.

..., 2', 1'-Dinaphtocarbazol: NH

... β-Naphtol, α-Naphtylhydrazin und α-Naphtylhydra...hydrat beim Erhitzen (JAPP, MAITLAND, *Soc.* **83**, ... Farblose Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 231°. ...löslich in Aceton. Wird durch Ligroïn aus der ...lösung in länglichen Platten gefällt, welche 1 Molekül ...Aceton enthalten.

...naphtoxazin $C_{20}H_{13}ON = C_{10}H_6<^{NH}_{O}>C_{10}H_6$. **Oxydinaphtoxazon** *und sein* ...**derivat** *s. Hptw. Bd. IV, S. 476.*

...naphthiazine, Dinaphtazthine, Thiodinaphtylamine $C_{20}H_{13}NS$.

...-α-Dinaphtylamin $C_{10}H_6<^{NH(\alpha)}_{S(\beta)}>C_{10}H_6$. *B.* Aus α-Dinaphtylamin beim ... (6 Stunden) mit Schwefel auf 230—240° (KEHRMANN, MISSLIN, GRESSLY, *A.* **322**, 51). ...gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 176—177°. Löslich in englischer ...säure mit blaugrüner Farbe, die beim Erwärmen unter Bildung des Azthionium... Violett übergeht.

...rat des α-Dinaphtazthioniums $C_{26}H_{14}O_7N_4S = C_{10}H_6<^{N(\alpha)}_{S(\beta)}>C_{10}H_6$. *B.*

$O.C_6H_2(NO_2)_3$

... derjenigen des β-Derivates (s. u.) (K., M., GR., *A.* **322**, 51). — Dunkelviolette ...sche Nädelchen. Löslich in englischer Schwefelsäure mit schwarzblauer Farbe.

...naphtazthion $C_{20}H_{11}ONS$ =

... versetzt eine mit Anilinchlorhydrat vermischte alkoholische ... von Thio-α-Dinaphtylamin mit wässeriger $FeCl_3$-Lösung ... Ueberschuss und kocht den entstandenen Niederschlag

N

b) p-Nitroderivat. *B.* Beim Erhitzen gleicher T
p-Toluidin, p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 200—
dimethylacridin (Spl. zu Bd. IV, S. 1076) (U., *B* **36**, 1023). —
Ligroïn und CCl_4). Schmelzp.: 265°. Löslich in Alkohol mit

2,5,5-Triphenyloxazolin $C_{21}H_{17}ON = C_6H_5.C<$

Triphenyloxazolon $C_{21}H_{15}O_2N = C_6H_5.C<^{O.C(C_6H_5)}_{N.CO}$

Bd. II, S. 993) und 10 g Benzonitril (Spl. Bd. II, S. 7
conc. Schwefelsäure unter Kühlung eingetragen (Japp.
bische Krystalle aus Essigester. Schmelzp.: 136°. Sel
Eisessig. Giebt mit Schwefelsäure oder beim Kochen
diphenylessigsäure (Spl. Bd. II, S. 994), mit HJ
Diphenylessigsäure (Spl. Bd. II, S. 869).

6. Basen $C_{22}H_{21}N$.

1) ***Bis-p-methylbenzal-α,α'-Lutidin*** N<

(in verdünnter Salzsäure löslichem) p-Methyl
hitzen von 2,6-Dimethylpyridin mit p-T
(Werner, *B.* 36, 1684). — Blättchen aus Alk
siedendem Alkohol, leicht löslich in Aether
Nadeln. Sintert bei 196°, schmilzt bei 2
unlöslich in Wasser, Aether und Salzsäure
Verändert sich bei 146°, schmilzt bei
Nadeln. Schmilzt bei 236° unter
Salzsäure. — $C_{22}H_{21}N.HAuCl_4$. Röthl
+ H_2O. Hellgelbe Nadeln. Sinter
$C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Alkohol. S

2) ***2,4,5,7-Tetramethyl-9-Ph***

Durch Einwirkung von Benzald
B. 36, 1021). — Schwach gelb
Aether und Benzol, löslich in

*Carbonsäur

I. *Säuren $C_{20}H_{13}O_2N$

1) ***9-Acridyl-o-Ben***

amidiren des 3.6-Di
Chlorid $C_{20}H_{12}O$
wärmen von 3 g A
mann, *C.* **1902** II
$C_{20}H_{11}ON$ des 2

S. 471, Z. 7
o-Be

I. *Basen

Furcu

…derivat $C_{29}H_{21}O_2N_3 = \begin{array}{l}C_6H_5.C{—}C:N.O.CO.NH.C_6H_5\\ C_6H_5.C.N:C.C_6H_5\end{array}$. *B.* Auf Zusatz …cyanat zu einer abgekühlten Lösung von 0,5 g Nitrosoderivat (S. 288) … *G.* 31 II, 10). — Dunkelrothe Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 142°.

…rivat $C_{29}H_{20}O_2N_2 = \begin{array}{l}C_6H_5.C{—}C:N.O.CO.C_6H_5\\ C_6H_5.C.N:C.C_6H_5\end{array}$. *B.* Zu einer abgekühlten … Nitrosoderivat (S. 288) in 50 ccm 10%iger Natronlauge fügt man tropfen… …lorid bis zum wahrnehmbaren Ueberschuss (A., C., *G.* 31 II, 9). — …delchen (aus Benzol). Schmelzp.: 189°.

…e des *„2,4,4-Triphenylpyrrols", 2,4,4-Triphenylpyrrolenins* … (*S. 474—475*). ***Triphenylpyrrolon** $C_{22}H_{17}ON$ = … (*S. 474, Z. 4 v. u.*). Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig … 2,4,4-Triphenyl-3-Oxypyrrolon (s. u.) (JAPP, TINGLE, *Soc.* 71, 1146).

…1-Tetraphenylpyrrolon $C_{28}H_{21}ON = \begin{array}{l}(C_6H_5)_2C{—}CH\\ CO.N(C_6H_5).C.C_6H_5\end{array}$. *B.* 12 g …yl-β-Benzoylpropionsäure (Spl. Bd. II, S. 1022) werden mit 8,4 g Anilin auf 180—200° (im Rohre) erhitzt (KLOBB, *C. r.* **130**, 1255; *Bl.* [3] **23**, 523). …ch aus Triphenylcrotonlacton (Spl. Bd. II, S. 1022) und Anilin (K.). — Krystalli… …nzol mit 1 Mol. C_6H_6 in rhombischen Prismen vom Schmelzp.: 115°. Aus …ystallisiren rhombische Krystalle vom Schmelzp.: 133—134° und hexagonale …lzp.: 123—124°.

…4-Triphenyl-3-Oxypyrrolon $C_{22}H_{17}O_2N = \begin{array}{l}(C_6H_5)_2C{—}C.OH\\ CO.NH.C.C_6H_5\end{array}$. *B.* Durch … von Triphenylpyrrolon (s. o.) mit CrO_3 und Eisessig in der Kälte (J., T., 1147). — Kalkspathähnliche, stark doppelbrechende Rhomboëder. Schmelzp.: …löslich in Alkalicarbonatlösungen. Wird durch Aetzalkalien verseift unter Bildung …ilsäure (Spl. Bd. II, S. 993) und Benzoësäure.

…-Benzyl-3-Phenylchinolin $C_6H_4<\begin{array}{l}CH:C.C_6H_5\\ N\ \ \ C.CH_2.C_6H_5\end{array}$. *B.* Aus der 2-Benzyl-…lcinchoninsäure (S. 290) durch Erhitzen mit Natronkalk bezw. über ihren Schmelz…hinaus (in sehr unglatter Reaction) (ENGELHARD, *J. pr.* [2] **57**, 470). — $(C_{22}H_{17}N\,HCl)_2 + 2H_2O$. Schmelzp.: 208°. Löslich in alkoholischer Salzsäure.

…Base $C_{23}H_{19}N = \begin{array}{l}C_6H_5.C.CH(CH_2.C_6H_5)\\ C_6H_5.C{———}CH\end{array}>N$.

Diphenylbenzylpyrrolon $C_{23}H_{19}ON = \begin{array}{l}C_6H_5.C.CH(CH_2.C_6H_5)\\ C_6H_5.C{———}CO\end{array}>NH$ *und Abkömm…* s. **Benzyldiphenylmaleïmidin** *u. s. w. Hptw. Bd. II, S. 1727, Z. 16—21 v. o. und 26 v. o., sowie auch* **Oxynitrobenzyldiphenylmaleïmidin**, *Hptw. Bd. II, S. 1729.*

2,3-Diphenyl-5-Mesitylpyrrol $C_{25}H_{23}N = \begin{array}{l}C_6H_5.C{—}CH\\ C_6H_5.C.NH.C.C_6H_2(CH_3)_3\end{array}$. *B.* Aus Desylacetomesiton (Spl. Bd. III, S. 288) durch Erhitzen mit ammoniakhaltigem Alkohol auf 230—240° (SMITH, *Am.* **22**, 255). — Weisse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 188°.

*Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-27}N$ (*S. 475—476*).

I. *Säuren $C_{22}H_{15}O_2N$ (*S. 475—476*).

1) **2,3-Diphenylcinchoninsäure** $C_6H_4<\begin{array}{l}C(CO_2H):C.C_6H_5\\ N{———}C.C_6H_5\end{array}$ (*S. 475*). *Darst.* Man lässt eine alkoholische Lösung von Desoxybenzoïn (Spl. Bd. III, S. 162—163) allmählich in eine siedende, alkalisch-alkoholische Lösung von Isatinsäure (Spl. Bd. II, S. 942) tropfen …ONKA, *J. pr.* [2] **56**, 299). — Schmelzp.: 295° (unter Gasentwickelung). Zersetzt sich …höherer Temperatur in CO_2 und 2,3-Diphenylchinolin (S. 288). Aus der Lösung in …n Mineralsäuren krystallisiren beim Erkalten Salze, die aber in Berührung mit

Wasser zerfallen. Konnte mit alkoholischer Salzsäure nicht
$C_{22}H_{14}O_2N + 8H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in heiss
Alkohol. — $Ca(C_{22}H_{14}O_2N)_2 + 9H_2O$. Leicht löslich in
$C_{22}H_{14}O_2N$ und $Ag.C_{22}H_{14}O_2N + H_2O$.

1a. 2-Benzyl-3-Phenylcinchoninsäure $C_{23}H_{17}O_2N$ =

B. Beim 8-stdg. Erhitzen von 20 g Isatin (Spl. Bd. II, S.
lauge gelöst, mit 150 ccm Alkohol und 30 g Dibenzylketon
HARD, *J. pr.* [2] 57, 467). — Weisse Nädelchen. Schm
in heissem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, A
der Säure mit Natronkalk bezw. über ihren Schmelzp
Reaction 2-Benzyl-3-Phenylchinolin. — Die Säuresalze
Mg-Salz. Krystallinischer Niederschlag. — $Ag.C_{23}H$
schlag. Etwas löslich in Wasser.

Q. *Basen $C_nH_{2n-29}N$ (S.

2. *Basen $C_{21}H_{13}N$ (*S. 476—477*).

Zur *Nomenclatur* der Dinaphtacridine vgl.. U

1) *Das im Hptw. Bd. IV, S. 476, Z. 19 v. u. auf-geführte* ***„β-Naphtacridin“*** **von REED ist wahrscheinlich** ***$C_{\alpha\alpha'}$-$N_{\beta\beta'}$-Naphtacridin:***
(STROHBACH, *B.* **34**, 4148). *B.* Aus β-Naphtylamin
Methylenjodid (Spl. Bd. I, S. 53) und überschüss.
Kaliumcarbonat durch Erhitzen (SENIER, GOODWIN
81, 289). Durch Erhitzen molekularer Mengen
β-Naphtol und β-Naphtylamin mit Oxymethylen
Bd. I, S. 467) auf 200—250° (ULLMANN, FETV
B. **36**, 1028). Durch Verschmelzen von 2,2
1,1'-Dinaphtylmethan (Spl. Bd. II, S. 610) mit
β-Naphtylamin und β-Naphtol (U., F.). Der
Lösung auf β-Naphtylamin in angesäu
hydridin (s. u.) und anderen Producten (M
durch Kochen mit Eisessig oder Aceton oder
oder in die Eisessiglösung (Mo.). Durch O
Natriumnitrit in Eisessig (MÖHLAU, HAASE
Naphtacrihydridin mit Eisessig (Mo.). —
samen Krystallisiren bernsteinfarbene P
GOODWIN). Löslich in Alkohol, schwer l
Wird von Natriumamalgam zu Naphtac
Erhitzen mit Natriumamylat in am
hydridin über. Löst sich in conc.
$(C_{21}H_{13}N)_2H_2PtCl_6$. Goldgelbes Pulver
Nadeln (U., F.).

Naphtacrihydridin $C_{42}H_{28}N_2$ —

kulare, chinhydronähnliche Verbindung
Zusammensetzung und Constitution v
wirkung von 40%iger Lösung von
alkoholischer Lösung (neben anderen
hitzen von Anhydroformaldehyd-p-Tol
auf 170—180° als Hauptproduct (Mo
lösung in eine erwärmte Lösung von
des nach 10 Minuten abgeschiedenen
und Extrahiren des gelben Products
Alkohol oder Aether umkrystallisirt
β-Naphtacridin mit Natriumamalgam
Schmelzp.: 235—236° (Mö., H.); 22
Aether und Ligroïn. Giebt mit conc.
in Benzol oder Eisessig giebt mit HCl

... $N.C_7H_8$. *B.* Aus β-Naphtol, Benzaldehyd ... 152). — Schuppen aus Alkohol. Schmelz-

... $N.C_5H_{11}$. *B.* Aus β-Naphtol, Benzaldehyd ... 31 II, 180). — Rhomboëdrische Krystalle ... Wird durch kochendes Essigsäureanhydrid

... $H_{13}ON.C_6H_5$. *B.* Durch Condensation von ... Anilin (1 Mol.) in wenig Alkohol bei gewöhn- ... Aus Benzalanil-β-Naphtol (Spl. Bd. II, S. 542) ... ndigem Kochen in alkoholischer Lösung oder ... Erhitzen auf 110° (B., *G.* 31 I, 892, vgl. auch ... durch Erhitzen mit Eisessig + Alkohol (B., ... weisse, krystallinische Masse. Schmelzp.: 199° ... Chloroform, sehr wenig in Alkohol. Giebt in ... nur in der Wärme Rothfärbung. Bleibt beim ...

... $C_{17}H_{13}ON.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus β-Naphtol, durch ... Toluidin in Alkohol (B., *G.* 31 II, 175). — Weisses ... Schmelzp.: 205—206°. Wird durch kochendes Essig-

... $C_{17}H_{13}ON.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus β-Naphtol durch Benz- ... S. 266) (B., *G.* 31 II, 176). Aus Benzal-β-naphtyl- ... und Benzaldehyd (B., *G.* 31 II, 179). — Weisses Pulver ... Schmelzp.: 187°. Unlöslich in 90%igem Alkohol.

... Derivats (vgl. oben) $C_{33}H_{27}O_2N = C_{31}H_{24}(C_2H_3O)NO$. ... in Alkohol (B., *G.* 31 II, 177).

... **methylpyridin** $C_{26}H_{21}N = C_6H_5.C \lt \begin{matrix} CH_3.C{=}C.C_6H_5 \\ N \\ CH_3.C{-}C.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus ... III, S. 238) bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak ... Abell, *Soc.* 79, 938). — Farblose Nadeln aus Alkohol.

... ***yl-4,5-Diphenylpyrrol*** $(C_6H_5)_2(C_6H_5.CH:CH.CH_2)(CH_3)$ ... **Methyl-3-Cinnamoyl-4,5-Diphenylpyrrol** $C_{26}H_{21}ON$ = ... C_4 ·NH. *B.* Durch ½-stdg. Kochen von 2,75 g 2-Methyl- ... (S. 267) mit 1,2 g Benzaldehyd, 30 g Alkohol und 5 g ... Lange, *B.* 35, 3006). — Krystalle aus Methylalkohol.

R. *Basen $C_nH_{2n-21}N$ (*S. 477—478*).

... 477—478).

... ***yl-1,2-Naphtacridin*** (zur Beziffe- ...

C_6H_5 — C — CH_3 — N (structural formula)

... (Spl. Bd. III, S. 22) und β-Naphtol ... Rozenband, *B.* 35, 317; vgl. ... I, 348). — Gelbe Krystalle. Schmelz- ... h in Benzol, schwer in Ligroïn. Die ... scirt blau, färbt sich durch HCl gelb ... — $C_{24}H_{17}N.HCl$. Gelbe Nadeln. ... Lösung fluorescirt grün, wird durch Wasser unter Abscheidung ... $(C_{24}H_{17}N)_2H_2PtCl_6$. Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

... **nyl-Naphtacridin** $C_{24}H_{16}O_2N_2 = C_{10}H_6 \lt \begin{matrix} C(C_6H_4.NO_2) \\ N \end{matrix} \gt C_6H_4$.

... Löslich in conc. Schwefelsäure mit gelbrother Farbe und grüner ... 117472; *C.* 1901 I, 348).

α-Naphtacridin-2,11-Disulfonsäure $C_{21}H_{13}O_6NS_2 = CH\begin{matrix}\diagup C_{10}H_5(SO_3H)\diagdown \\ \diagdown C_{10}H_5(SO_3H)\diagup\end{matrix}N$. B. Durch 10-stdg. Erhitzen von 15 g 40%iger Formaldehydlösung mit 127 g naphtionsaurem Natrium (Spl. Bd. II, S. 343) und 300 ccm Wasser unter 10 Atm. Druck und Oxydiren des Products mit Chromsäure (Möhlau, Haase, *B.* 35, 4175). — Gelbe, sechseckige Blättchen. Sehr leicht löslich in heissem Wasser. Stark hygroskopisch. Die gelbe wässerige Lösung fluorescirt, ebenso wie farblose wässerige Lösung der Salze, hellblauviolett und färbt die thierische Faser citronengelb. Die gelbe Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt grünblau. — $Na_2.C_{21}H_{11}O_6NS_2$. Nadeln aus Wasser.

4) ***$C_{\alpha\beta'}$-$N_{\beta\alpha'}$-Dinaphtacridin:*** *B.* Analog der $C_{\alpha\alpha'}$-$N_{\beta\beta'}$-Verbindung (S. 290) unter Verwendung von β-Naphtol und α-Naphtylamin (Ullmann, Fetvadjian, *B.* 36, 1029). — Schwach gelbe Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 228°. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol mit gelber Farbe und intensiv blauer, in Eisessig mit blaugrüner Fluorescenz. — $C_{21}H_{13}N.HCl$. Gelbe Nadeln. — $C_{21}H_{13}N.HNO_3$. Orangegelbe Nadeln. Löslich in siedendem Alkohol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

3. *Basen $C_{23}H_{17}N$ (*S. 477*).

2) ***2,4,6-Triphenylpyridin*** $N\begin{matrix}\diagup C_6H_5.C.CH\diagdown \\ \diagdown C_6H_5.C:CH\diagup\end{matrix}C.C_6H_5$. *B.* Man erhitzt Benzaldiacetophenon (Spl. Bd. III, S. 287) mit $NH_2(OH).HCl$ und Alkohol auf 150° oder kocht 6 Stunden (Newmann, *A.* 302, 240). Aus dem Monoxim des Benzaldiacetophenons (Spl. Bd. III, S. 2..) durch Einleiten von HCl in die Benzollösung (N.). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 137°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Krystallisirt unverändert, nicht als Salz, aus heisser Salzsäure. Mit conc. Schwefelsäure blaue Fluorescenz.

3) ***Base*** $\begin{matrix}C_6H_5.C.C(:CH.C_6H_5) \\ C_6H_5.C\text{———}CH\end{matrix}\!>\!N$. **Diphenylbenzalpyrrolon** $C_{23}H_{17}ON = \begin{matrix}C_6H_5.C\,C(:CH.C_6H_5) \\ C_6H_5.C\text{———}CO\end{matrix}\!>\!NH$ *und Derivate s.* **Benzaldiphenylmaleïmidin** *u. s. w. Hptw. Bd. II, S. 1728, Z. 16—20 v. o., 23—29 v. o., 33—35 v. o., Z. 8—1 v. u.*

3a. Basen $C_{24}H_{19}N$.

1) ***2,4,6-Triphenyl-3-Methylpyridin*** $NC_5H(CH_3)(C_6H_5)_3$. *B.* Aus 1,3-Dibenzoyl-2-Phenylbutan und Hydroxylaminchlorhydrat (Abell, *Soc.* 83, 363). — Farblose Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 141—142°. — Chlorhydrat. Krystallinisches, sehr hygroskopisches Pulver. — Pikrat $C_{24}H_{19}N.C_6H_3O_7N_3$. Prismen. Schmelzp.: 190—191°. Schwer löslich in Alkohol.

2) ***Base*** $\begin{matrix}C_6H_5.C.C(:CH.C_6H_4.CH_3) \\ C_6H_5.C\text{———}CH\end{matrix}\!>\!N$. **Diphenyl-m-Tolubenzalpyrrolon** $C_{24}H_{19}ON = \begin{matrix}C_6H_5.C.C(:CH.C_6H_4.CH_3) \\ C_6H_5.C\text{———}CO\end{matrix}\!>\!NH$ *s.* **m-Xylaldiphenylmaleïmidin,** *Hptw. Bd. II, S. 1729.*

Verbindungen $C_{24}H_{19}ON$. a) 2,4-Diphenyl-1,3-α-Naphtoisoxazin: $C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup O\text{———}CH.C_6H_5 \\ \diagdown CH(C_6H_5).NH\end{matrix}$

N-Phenylderivat $C_{30}H_{23}ON = C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup O\text{———}CH.C_6H_5 \\ \diagdown CH(C_6H_5).N.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Aus Benzalanil α-Naphtol (Spl. Bd. II, S. 542) und Benzaldehyd (Betti, *G.* 31 II, 197). Aus α-Naphtol, Benzaldehyd und Anilin (B., *G.* 31 II, 211). — Blättchen aus Benzin. Schmilzt bei 158—160°, nach dem Kochen mit Essigsäureanhydrid bei 195—197°.

b) 2,4-Diphenyl-1,3-β-Naphtoisoxazin: $C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup CH(C_6H_5).NH\diagdown \\ \diagdown O\text{———}\diagup\end{matrix}CH.C_6H_5$

N-Methylderivat $C_{25}H_{21}ON = C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup CH(C_6H_5).N(CH_3) \\ \diagdown O\text{———}CH.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Aus β-Naphtol, Benzaldehyd und Methylamin (Betti, *G.* 31 II, 188). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 137°.

b) p-Nitroverbindung. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von 27,6 g p-Nitrobenzyliden-β-Naphtylamin (Hptw. Bd. III, S. 81) mit 18 g β-Naphtylaminchlorhydrat in Alkohol unter 10 Atmosphären Druck (H., *B.* **36**, 592). — Gelbrothe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 291°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, Benzol und Chloroform, unlöslich in verdünnten Säuren. Lösung in conc. Schwefelsäure dunkelrothgelb.

2) ***ms-Phenyl-$C_{\alpha\beta'}$-$N_{\beta\alpha'}$-Dihydrodinaphtacridin:*** *B.* Analog der $C_{\alpha\alpha'}$-$N_{\beta\beta'}$-Verbindung (S. 294) unter Verwendung von α-Naphtylamin und β Naphtol (Ullmann, Fetvadjian, *B.* **36**, 1030). — Farblose Nadeln aus Toluol. Schmelzp.: 240° (unscharf). Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol und kaltem Benzol mit blauvioletter Färbung.

2. *Tetraphenylpyrrole $C_{28}H_{21}N$ (*S. 478*).

Tetraphenylpyrrolon $C_{28}H_{21}ON$ = $(C_6H_5)_2C$ —— $C.C_6H_5$ / $CO.NH.C.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. III, S. 311.*

T. *Basen $C_nH_{2n-37}N$ (*S. 478*).

1. *Basen $C_{27}H_{17}N$ (*S. 478*).

1) ****ms-Phenyl-$C_{\alpha\alpha'}$-$N_{\beta\beta'}$-Dinaphtacridin:*** (*S. 478 Z. 22 v. u.*). *B.* Durch Oxydation der entsprechenden Dihydroverbindung (S. 294) mit Brom in Benzol (Ullmann, Fetvadjian, *B.* **36**, 1030) oder mit CrO_3 in Eisessig oder mit Salzsäuregas in Benzol (Haase, *B.* **36**, 592). — Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 297°.

2) ***ms-Phenyl-$C_{\alpha\beta'}$-$N_{\beta\alpha'}$-Dinaphtacridin:*** *B.* Durch Oxydation der entsprechenden Dihydroverbindung (s. o.) mit Brom in essigsaurer Lösung (Ullmann, Fetvadjian, *B.* **36**, 1031). — Schwachgelbe Krystalle (aus siedendem Toluol oder Xylol). Schmelzp.: 254°. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol. Die Lösungen in H_2SO_4 und Eisessig fluoresciren grün. — $C_{27}H_{17}N.HBr$. Orangegelbe Kryställchen. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol. — $C_{27}H_{17}N.HNO_3$. Orangefarbene Blättchen.

2. *Basen $C_{29}H_{21}N$ (*S. 478*).

2) ***2,3,5,6-Tetraphenylpyridin,*** *α,α',β,β'-Tetraphenylpyridin* $C_6H_5.C:CH.C.C_6H_5$ / $C_6H_5.C:N.C.C_6H_5$. *B.* 3 Thle. 1,3-Dibenzoyl-1,3-Diphenylpropan (Spl. Bd. III, S. 240) werden mit 1 Thl $NH_2(OH).HCl$ und 20 Thln. 90%igem Alkohol 4 Stunden auf 150° erhitzt (Carpenter, *A.* **302**, 233). — Prismen aus Alkohol-Benzol. Schmelzp.: 233,5°. Löslich in Benzol, schwer löslich in heissem Alkohol, Aether, Ligroïn und Eisessig, leicht in Chloroform und CS_2.

Tα. Base $C_nH_{2n-39}ON$.

Phenanthroxazin $C_{28}H_{17}ON$ = $C_6H_4.C.NH.C.C_6H_4$ / $C_6H_4.C.O.C.C_6H_4$. *B.* Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenanthrenchinon (Spl. Bd. III, S. 315) in ätherischer Lösung; daneben entsteht NH_3, Benzol, Biphenyl und Stickstoff (Bamberger, Grob, *B* **34**, 533). Entsteht auch bei der Einwirkung von NH_3 auf Hydrophenanthrenchinon (Spl. Bd. II, S. 607) (B., G.), sowie neben anderen Producten beim Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Methylamin oder Benzylamin (Japp, Davidson, *Soc.* **67**, 46; *B.* **34**, 806). — Broncegläuzende Nadeln mit grünem Oberflächenschimmer. Schmelzp.: 350–355° (uncorr.) (B.); oberhalb 360° (J., D.). Etwas löslich in Anilin, Nitrobenzol und Pyridin. Beim Einleiten von NH_3 in die 130—140° warme Lösung von Phenanthroxazin in Nitrobenzol

[illegible] $C_{..}H_{..}N$ =
[illegible]
[illegible] C_6H_5

[illegible]dion $C_{31}H_{27}O_2N$ = $CH_2\,CO.C.CH(C_6H_5)$[illegible] / $C_6H_5.CH.CH_2\,C—NH—$[illegible]

[illegible] Erhitzen von Tripbenyloktohydroxanthendio[illegible] [illegible] Ammoniak auf 100° (Vorländer, Strauch, *A.* 30[illegible] [illegible] absoluten Alkohol). Löst sich in kochendem Eisessig mit [illegible]

S. *Basen $C_nH_{2n-..}N$ und $C_nH_{2n-..}N$ (*S. 478*).

[illegible] Basen $C_{..}H_{..}N$.

[illegible] *9,10-Phenanthro-1',2'-Naphtocarbazol* s. Formel I. *B.* Aus 9-Oxyphen[illegible] (Spl. Bd. III, S. 319), β-Naphtyl[illegible] (Hptw. Bd. IV, S. [illegible]) und β-Naphtylhydrazinchlorhydrat beim Erhitzen (Japp, Maitland, *Soc.* 83, 27[illegible]). — Farblose Nadeln [illegible] durch Ligroin gefällt). Schmelzpunkt: [illegible]°. Wird an der Luft infolge von [illegible] grün.

Formel I.

$C_6H_4.C$ / $C_6H_4.C$ — NH

Formel [illegible]

$C_6H_4.C$ / $C_6H_4.C$ — NH

2) *9,10-Phenanthro-2',1'-Naphtocarbazol* s. Formel II. *B.* Aus 9-Ox[illegible] (Spl. Bd. III, S. 319), α-Naphtylhydrazin und α-Naphtylhydrazinchlorhydrat [illegible] Bd. IV, S. [illegible]) beim Erhitzen (Japp, Maitland, *Soc.* 83, 276). — Bräunliche [illegible] aus Aceton + Ligroin. Schmelzp.: 225,5°.

Benzenylaminochrysol $C_{24}H_{15}ON = C_{18}H_{10}<^{C.O}_{C.N}>C.C_6H_5$ s. *Hptw. Bd. III*, [illegible]

Diphenyl-α-Naphtylpyrrol $C_{26}H_{19}N = \frac{C_6H_5.C——CH}{C_6H_5.C.NH.C.C_{10}H_7}$. *B.* Aus ω-Desyl-[illegible] [illegible] $C_{26}H_{20}O_2$ (Spl. Bd. III, S. 239) durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoni[illegible] [illegible] (Smith, *Am.* 22, 252). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 122°. [illegible] auf Fichtenholz eine bläuliche Färbung.

Basen $C_{..}H_{..}N$.

1) *ms-Phenyl-$C_{..}$-$N_{\beta\beta}$-Dihydrodinaphtacridin:* *B.* Durch Erhitzen von Benzaldehyd und β-Naphtylamin auf 100—110°, Hinzufügen von β-Naphtol und Erhöhen der Temperatur auf 200—210° (Ullmann, [illegible], *B.* 36, 1030). Durch 15-stdg. Kochen einer Lösung von 18 g β-Naphtylaminchlorhydrat mit 28 g Benzyliden-β-Naphtylamin ([illegible] Bd. III, S. 51) in wenig Alkohol (Ausbeute: 80% der Theorie) (Haase, *B.* 36, [illegible]). Durch 10-stdg. Erhitzen von 14,3 g β-Naphtylamin, 18 g β-Naphtylaminchlorhydr[illegible] [illegible] g Benzaldehyd unter 10 Atmosphären Druck (Ausbeute: nahezu theoretisch) ([illegible] Nädelchen vom Schmelzp.: 230° aus verdünntem Alkohol. Hellgelbe, bei 200° [illegible], pyridinhaltige Blättchen aus Pyridin. Sehr wenig löslich in Alkohol ([illegible] leicht in Aether und Benzol, schwerer in Aceton (H.). Nicht basisch. Färbt si[illegible] [illegible] H_2SO_4 scharlachroth (Bildung von Phenylnaphtacribydridin?). Wird von Sal[illegible] [illegible] zu ms-Phenyldinaphtacridin (S. 293) oxydirt.

$CH(C_6H_5)$ — NH —

m-Nitrophenyl-Dihydrodinaphtacridin $C_{27}H_{18}O_2N_2 = C_{10}H_6<^{CH(C_6H_4.NO_2)}_{NH}>$[illegible]

a) m-Nitroverbindung. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von 15,1 g m-Nitrobenzal[illegible] (Spl. Bd. III, S. 10), 14,3 g β-Naphtylamin und 18 g β-Naphtylaminchlorhydrat in A[illegible] unter 10 Atmosphären Druck (H., *B.* 36, 593). — Blassrothe Prismen (aus Eisess[illegible] verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 270°.

Farblose Nadeln aus Toluol. Schmelzp.: 240° (unscharf). …ig löslich in siedendem Alkohol und kaltem Benzol mit …ter Färbung.

…traphenylpyrrole $C_{28}H_{21}N$ (*S. 478*).

…raphenylpyrrolon $C_{28}H_{21}ON = \begin{matrix}(C_6H_5)_2C & — & C.C_6H_5 \\ & CO.NH.C.C_6H_5 & \end{matrix}$ *s. Hptw. Bd. III, S. 311.*

T. *Basen $C_nH_{2n-37}N$ (*S. 478*).

…sen $C_{27}H_{17}N$ (*S. 478*).

…-Phenyl-$C_{\alpha\alpha'}$-$N_{\beta\beta'}$-Dinaphtacridin: … *22 c. u.*). *B.* Durch Oxydation der entsprechenden …verbindung (S. 294) mit Brom in Benzol (ULL… …ETVADJIAN, *B.* **36**, 1030) oder mit CrO_3 in Eisessig … Salzsäuregas in Benzol (HAASE, *B.* **36**, 592). — … Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 297°.

…-Phenyl-$C_{\alpha\beta'}$-$N_{\beta\alpha'}$-Dinaphtacridin: …rch Oxydation der entsprechenden Dihydroverbindung …it Brom in essigsaurer Lösung (ULLMANN, FETVADJIAN, …1031). — Schwachgelbe Krystalle (aus siedendem Toluol …lol). Schmelzp.: 254°. Sehr wenig löslich in siedendem … Die Lösungen in H_2SO_4 und Eisessig fluoresciren grün. …N.HBr. Orangegelbe Kryställchen. Unlöslich in Wasser, …ig löslich in Alkohol. — $C_{27}H_{17}N.HNO_3$. Orangefarbene …

…sen $C_{29}H_{21}N$ (*S. 478*).

…3,5,6-Tetraphenylpyridin, *α,α',β,β'-Tetraphenylpyridin* $\begin{matrix}C_6H_5.C:CH.C. \\ C_6H_5.C:N.C.\end{matrix}$

B. 3 Thle. 1,3-Dibenzoyl-1,3-Diphenylpropan (Spl. Bd. III, S. 240) werden mit …$NH_2(OH).HCl$ und 20 Thln. 90%igem Alkohol 4 Stunden auf 150° erhitzt (CAR… …*A.* **302**, 233). — Prismen aus Alkohol-Benzol. Schmelzp.: 233,5°. Löslich in …schwer löslich in heissem Alkohol, Aether, Ligroïn und Eisessig, leicht in Chloro… …d CS_2.

Tα. Base $C_nH_{2n-39}ON$.

benzylamin (Uedinck, *B.* **32**, 972). — Tafeln aus Aether. Schmelzp.: 105—106°. — Bromhydrat. Nädelchen.

S. 483, Z. 4—3 v. u. statt: „Privatmitth." lies: „B. ***28****, Ref. 161".*

4) ***1,3-Diaminocyclohexan*** *s. Spl. Bd. I, S. 634.*

5) ***1,4-Diaminocyclohexan*** *s. Hptw. Bd. I, S. 1160.*

6) ***„α-Pipekolylhydrazin", N-Amino-2-Methylpiperidin***
$CH_2\left<\begin{matrix}CH_2.CH(CH_3)\\CH_2 — CH_2\end{matrix}\right>N.NH_2$. *B.* Durch Vermischen von 10 g Nitroso-α-pipekolin (S. 28) mit 100 g Wasser und 45 g Zinkstaub, Einfliessenlassen von 47 g 50%iger Essigsäure unter Kühlung, endlich nachfolgendem Erwärmen, bis der Geruch der Nitrosoverbindung verschwunden ist (v. Balicki, *B.* **35**, 2780; vgl. Ladenburg, *B.* **35**, 3566). — Durch elektrolytische Reduction von Nitroso-α-pipekolin (Ahrens, *C.* **1896** I, 1126). — Scharf riechendes Oel. Kp: 156—160° (v. B.); 162—165° (A.). D^{19}_4: 0,90058. — $C_6H_{14}N_2.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 175°. — Pikrat $C_6H_{14}N_2.2C_6H_3O_7N_3$. Dunkelorangegelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 148°.

Benzoylderivat $C_{13}H_{18}ON_2 = CH_3.C_5H_9>N.NH.CO.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 165° bis 166° (A.).

p-Nitrobenzalderivat $C_{13}H_{17}O_2N_3 = CH_3.C_5H_9>N.N:CH.C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch Erwärmen von α-Pipekolylhydrazin mit p-Nitrobenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 10) (v. B., *B.* **35**, 2781). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 63°.

„Di-α-pipekolyltetrazon" $C_{12}H_{24}N_4 = CH_2\left<\begin{matrix}CH_2 & CH(CH_3)\\CH_2 & CH_2\end{matrix}\right>N.N:N.N\left<\begin{matrix}CH(CH_3).CH_2\\CH_2 — CH_2\end{matrix}\right>CH_2$. *B.* Man erwärmt das $HgCl_2$-Doppelsalz des N-Amino-2-Methylpiperidins mit Kalilauge (Ahrens, *C.* **1896** I, 1126). — Farblose Nadeln. Schmelzpunkt: 56—57°.

7) ***N-Amino-3-Methylpiperidin*** $CH_2\left<\begin{matrix}CH(CH_3).CH_2\\CH_2 — CH_2\end{matrix}\right>N.NH_2$. *B.* Durch elektrolytische Reduction in 50 bezw. 60%iger Schwefelsäure aus Nitroso-β-Pipekolin (Ahrens, Sollmann, *C.* **1903** I, 1034). — Stark und betäubend riechende Flüssigkeit. Kp: 160—165°.

8) ***N-Amino-4-Methylpiperidin*** $CH_3.CH\left<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}\right>N.NH_2$. *B.* Durch elektrolytische Reduction in 50 bezw. 60%iger Schwefelsäure aus Nitroso-γ-Pipekolin (Ahrens, Sollmann, *C.* **1903** I, 1034). — Stark und betäubend riechende Flüssigkeit. Kp: 160—165°.

9) ***Bistrimethylendiamin*** $NH\left<\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}\right>NH$. **Bistrimethylendipiperidiniumbromid** $C_{16}H_{32}N_2Br_2 = C_5H_{10}\underset{Br}{N}\left<\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}\right>\underset{Br}{N}.C_5H_{10}$. *B.* Aus N,N-Trimethylendipiperidin (S. 6—9) und Trimethylenbromid (Spl. Bd. I, S. 43) (Scholtz, *B.* **35**, 3053). — Flocken (aus Alkohol + Aether). Leicht sublimirbar. Sehr hygroskopisch. — Salze des entsprechenden Chlorids $C_{16}H_{32}N_2Cl_2.PtCl_4$. Schmelzp.: 259°. Sehr wenig löslich in Wasser. — $C_{16}H_{32}N_2Cl_2.2AuCl_3$. Schmelzp.: 214°. Sehr wenig löslich in Wasser.

10) ***2-Aethylhexahydropyrimidin*** $CH_2\left<\begin{matrix}CH_2.NH\\CH_2.NH\end{matrix}\right>CH.C_2H_5$. **2-Aethyl-1,3-Di-p-tolyl-Hexahydropyrimidin** $C_{20}H_{26}N_2 = CH_2\left<\begin{matrix}CH_2.N(C_7H_7)\\CH_2.N(C_7H_7)\end{matrix}\right>CH.C_2H_5$. *B.* Neben einer Verbindung $C_{40}H_{52}N_4$ (s. u.) aus Trimethylendi-p-tolyldiamin (Spl. Bd. II, S. 267) und Propionaldehyd (Spl. Bd. I, S. 479) in Alkohol (Scholtz, Jaross, *B.* **34**, 1511). — Weisses Pulver (aus Aether + Alkohol). Schmelzp.: 98°. Leicht löslich in Aether und Benzol, sehr wenig in Alkohol.

Verbindung $C_{40}H_{52}N_4 = CH_2\left<\begin{matrix}CH_2.N(C_7H_7).CH(C_2H_5).N(C_7H_7).CH_2\\CH_2.N(C_7H_7).CH(C_2H_5).N(C_7H_7).CH_2\end{matrix}\right>CH_2$? *B.* Neben 2-Aethyl-1,3-Di-p-tolyl-Hexahydropyrimidin, durch Einwirkung von Propionaldehyd auf Trimethylendi-p-tolyldiamin in Alkohol (Sch., J., *B.* **34**, 1512). — Prismen aus Benzol. Bräunt sich bei 280°, schmilzt bei 268°. Schwer löslich in Aether.

4. *Basen $C_7H_{16}N_2$ (*S. 484*).

3) ***1-Amino-2,6-Dimethylpiperidin*** $CH_2\left<\begin{matrix}CH_2.CH(CH_3)\\CH_2.CH(CH_3)\end{matrix}\right>N.NH_2$. *B.* Durch elektrolytische Reduction in 50 bezw. 60%iger Schwefelsäure aus Nitroso-α,α'-Lupetidin

3) ***3,5-Dimethylpyrazolidin*** $CH_2<\begin{matrix}CH(CH_3).NH\\CH(CH_3).NH\end{matrix}$. *B.* Durch elektrolytische Re-duction von Acetylacetondioxim in schwefelsaurer Lösung bei 2—5°, neben kleinen Mengen β-2,4-Diaminopentan (TAFEL, PFEFFERMANN, *B.* **36**, 221). — Die aus kleinen Mengen des Sulfats mittels Kalilauge abgeschiedene, durch Destillation gereinigte und mit BaO entwässerte Base (Kp_{30}: 45—48°; Kp_{768}: 134—146°) scheint ein Gemisch von Stereoisomeren zu sein. Aus grösseren Quantitäten Dioxim hergestellte Base war dagegen einheitlich. Dünnflüssiges, schwach ammoniakalisch riechendes Oel. Erstarrt bei —6 bis —7°. Kp_{14}: 40—41°. Kp_{748}: 141—143°. Starke zweisäurige Base. Reducirt warme FEHLING'sche Lösung zu Cu_2O, Silberlösung unter Spiegelbildung. Färbt Kupfersulfatlösung tiefblau bis violett. Giebt mit $FeCl_3$ einen braunen Niederschlag. Zersetzt sich bei längerer Einwirkung von Alkalien, sowie beim Erwärmen mit Kupfervitriollösung partiell unter Auftreten eines nikotinartigen Geruches. — $C_5H_{12}N_2.2HCl$. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Weniger luftbeständig als das Sulfat. — $C_5H_{12}N_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Prismen aus Wasser. Wird bei 110° wasserfrei. Löslich in 1 Thl. heissem bezw. 3 Thln. kaltem Wasser. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung rubinroth. — Pikrat $C_5H_{12}N_2.2C_6H_3O_7N_3$. Nädelchen. Verfärbt sich gegen 125°, schmilzt bei 129—130° unter Zersetzung.

Verbindung mit Aceton $C_8H_{18}ON_2 = C_5H_{12}N_2.C_3H_6O$. *B.* Durch Uebergiessen der Base mit Aceton (T., PF., *B.* **36**, 223). — Nadeln. Schmelzp.: 68—69°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in Petroleumäther. Sehr flüchtig. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch und reducirt warme FEHLING'sche Flüssigkeit.

Dibenzoyl-3,5-Dimethylpyrazolidin $C_{19}H_{20}O_2N_2 = (CH_3)_2C_3H_4N_2(CO.C_6H_5)_2$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 204,5°. Schwer löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Wasser (T., PF., *B.* **36**, 223).

4) ***Trimethylenäthylendiamin*** $NH<\begin{matrix}CH_2——CH_2\\CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}>NH$ *s. Spl. Bd. I, S. 630.*

Aethylentrimethylendipiperidiniumbromid $C_{15}H_{30}N_2Br_2$ =

$C_5H_{10}>\underset{Br}{N}<\begin{matrix}CH_2——CH_2\\CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}>\underset{Br}{N}<C_5H_{10}$. *B.* Durch Erwärmen molekularer Mengen α,β-Di-piperidinoäthan und Trimethylenbromid (SCHOLTZ, *B.* **35**, 3052). — Rhombische Tafeln aus Alkohol. Schmilzt noch nicht bei 300°. Sublimirbar. Sehr leicht löslich in Wasser.

3. *Basen $C_6H_{14}N_2$ (*S. 481—484*).

S. 482, Z. 4 v. o. hinter: „Amorph" schalte ein: „Sublimirt bei 170—180°".
S. 482, Z. 9 v. o. statt: „$C_{16}H_{22}S_2O_4$" lies: „$C_{16}H_{22}N_2S_2O_4$".
S. 482, Z. 12—25 v. o. sind hier zu streichen. Vgl. Spl. Bd. II, S. 704, Z. 11—5 v. u.

2) ****2,5-Dimethylpiperazin*** $CH_3.CH<\begin{matrix}NH.CH_2\\CH_2.NH\end{matrix}>CH.CH_3$ (*S. 482—483*) a) *α-Derivat (*S. 482—483*). *B.* Bei der Reduction von Lactimid mit Natrium in alkoholischer Lösung (HOYER, *H.* **34**, 347). — Isolirung aus käuflichem Amylalkohol, in welchem Natrium aufgelöst wurde: BAMBERGER, EINHORN, *B.* **30**, 226. — Lässt sich aus stark alkalischer Lösung mit Aether ausschütteln. Ist aus sehr conc. wässeriger Lösung erheblich mit Wasserdampf flüchtig. Beim Erhitzen von Dimethylpiperazin mit Phenolkohlensäureestern entstehen nicht wie bei Piperazin (vgl. S. 297) aromatische Diurethane, sondern es entwickelt sich CO_2 und Diphenolate (s. u.) werden gebildet (CAZENEUVE, MOREAU, *C. r.* **126**, 1573). — $C_6H_{14}N_2.2HNO_2$. Liefert bei sehr langem Stehen mit Essigsäureanhydrid Dinitroso-2,5-Dimethylpiperazin (s. u.) (FEIST, *B.* **30**, 1988). — Diphenolat $C_6H_{14}N_2(C_6H_5.OH)_2$. Monokline oder trikline Krystalle. Schmelzp.: 86°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Glycerin (C., M.). — Diguajakolat $C_6H_{14}N_2(CH_3O.C_6H_4.OH)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 66—67°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol (C., M.). — Di-α-Naphtolat $C_6H_{14}N_2(C_{10}H_7.OH)_2$. Schmelzp.: 147°. Schwer löslich in Aether und Benzol (C., M.). — Di-β-Naphtolat $C_6H_{14}N_2(C_{10}H_7.OH)_2$. Schmelzpunkt: 93°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol (C., M.).

*Dinitrosoderivat $C_6H_{12}O_2N_4 = (CH_3)_2C_4H_6N_2(NO)_2$ (*S. 483*). *B.* Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf salpetersaures 2,5-Dimethylpiperazin (s. o.) (F., *B.* **30**, 1988). — Schmelzp: 173°.

2,5-Dimethyl-1,4-Dibenzylpiperazin $C_{20}H_{26}N_2 = C_6H_5.CH_2.N<\begin{matrix}CH_2.CH(CH_3)\\CH(CH_3).CH_2\end{matrix}>N.CH_2.C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von β-Brompropylbenzylaminbromhydrat (Spl. Bd. II, S. 288) mit KOH, neben Iso(?)-Allylbenzylamin (Spl. Bd. II, S. 289) und β-Oxypropyl-

form und alkoholischer Kalilauge keine isonitrilartig riechenden Dämpfe. — Die **halogenwasserstoffsauren Salze** sowie die Doppelsalze mit $AuCl_3$ und $PtCl_4$ sind ausserordentlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — **Neutrales Oxalat** $C_9H_{20}N_2.C_2H_2O_4$. Farblose Blättchen (aus Wasser + Alkohol). Schmelzp.: 216°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — **Saures Oxalat**. Nur schwer erstarrendes Oel. Zerfliesslich. Ausserordentlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — **Pikrat** $C_9H_{20}N_2(C_6H_3O_7N_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 215°. Schwer löslich selbst in heissem Alkohol.

3-Acetamino-2,2,5,5-Tetramethylpyrrolidin $C_{10}H_{20}ON_2$ =
CH_2—CH.NH.CO.CH_3
$(CH_3)_2$C.NH.C$(CH_3)_2$
. *B.* Aus Aminotetramethylpyrrolidin und (1 Mol.) Acetanhydrid in der Kälte (Pauly, *A.* **322**, 100). — Kugelige, an der Luft zerfliessende Aggregate. Schmelzp.: 70°. Kp_{13-14}: 150—151°. Kp_{16}: 155°. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — **Chlorhydrat**. Sehr leicht löslich in Wasser. Liefert mit salpetriger Säure ein Nitrosamin, ohne dass Stickstoff frei wird. — **Golddoppelsalz**. Rautenförmige Täfelchen. Schmelzp.: etwa 213° (Zersetzung). Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser.

1-Acetyl-3-Acetamino-2,2,5,5-Tetramethylpyrrolidin $C_{12}H_{22}O_2N_2$ =
CH_2.CH.NH.CO.CH_3
$(CH_3)_2$C.N.C$(CH_3)_2$
CO.CH_3
. *B.* Aus Aminotetramethylpyrrolidin und überschüssigem Acetanhydrid in der Wärme (P., *A.* **322**, 101). — Mikroskopisches Krystallpulver (aus Benzol). Schmelzp.: 166—167°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, weniger in Aceton.

3-Acetamino-1,2,2,5,5-Pentamethylpyrrolidin $C_{11}H_{22}ON_2$ =
CH_2——CH.NH.CO.CH_3
$(CH_3)_2$C.N(CH_3).C$(CH_3)_2$
. *B.* Aus 3-Amino-1,2,2,5,5-Pentamethylpyrrolidin (S. 300) und Acetanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur (P., *A.* **322**, 110). — Strahlig krystallinische Masse. Schmelzp.: 87°. Kp_{11}: 145—146°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, einschliesslich Petroleumäther.

Kohlensäurederivat des Aminotetramethylpyrrolidins $C_8H_{18}N_2.CO_2$. Weisse, kreideartige Masse (mikroskopische Nädelchen). Schmilzt bei 142—145° unter Zersetzung, sintert vorher. Aeusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether (P., *A.* **322**, 99).

Dithiokohlensäurederivate des Aminotetramethylpyrrolidins $C_9H_{18}N_2S_2$. a) α-**Verbindung**. *B.* Aus Aminotetramethylpyrrolidin (2 g) und CS_2 (1,1 g) in absolutätherischer Lösung unter Kühlung (P., *A.* **322**, 106). — Weisse Nädelchen. Schmelzp.: 142—144°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfliesslich. Giebt in wässeriger Lösung mit Sublimatlösung in der Kälte einen weissen, auch beim Kochen weissbleibenden Niederschlag. Wandelt sich beim Kochen der wässerigen Lösung unter Entwickelung geringer Mengen H_2S in das isomere β-Derivat (s. u.) um.

b) β-**Verbindung**. *B.* Beim Kochen der wässerigen Lösung der α-Verbindung (s. o.) oder aus molekularen Mengen Aminotetramethylpyrrolidin und CS_2 in alkoholischer Lösung (P., *A.* **322**, 106). — Flächenreiche Kryställchen (aus Wasser), die etwas Krystallwasser enthalten. Schmelzp.: 170°. Schwer löslich in Methyl- und Aethylalkohol, sowie in Wasser. Giebt in wässeriger Lösung mit Sublimatlösung einen Anfangs weissen, sofort gelb werdenden flockigen Niederschlag, der beim Kochen in schwarzes HgS übergeht.

Dithiokohlensäurederivate des 3-Amino-1,2,2,5,5-Pentamethylpyrrolidins $C_{10}H_{20}N_2S_2$. a) α-**Verbindung**. *B.* Aus 3-Amino-1,2,2,5,5-Pentamethylpyrrolidin (S. 300) und CS_2 in ätherischer Lösung (P., *A.* **322**, 112). — Sehr zerfliesslich und leicht veränderlich. Schmelzp. (frisch dargestellt): 103° (Gasentwickelung). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Giebt, frisch dargestellt, in wässeriger Lösung mit Sublimatlösung einen orangegelben Niederschlag, der beim Kochen HgS abscheidet.

b) β-**Verbindung**. *B.* Aus 3-Amino-1,2,2,5,5-Pentamethylpyrrolidin (S. 300) und CS_2 in absolut-alkoholischer Lösung (P., *A.* **322**, 113). — Flächenreiche, nicht hygroskopische Krystalle (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 172°. Leicht löslich in heissem Wasser. Giebt mit Sublimat in wässeriger Lösung einen weissen, beim Kochen weiss bleibenden Niederschlag.

Phenylthioharnstoff aus 3-Amino-1,2,2,5,5-Pentamethylpyrrolidin $C_{16}H_{25}N_3S$
= CH_2——CH.NH.CS.NH.C_6H_5
$(CH_3)_2$C.N(CH_3).C$(CH_3)_2$
. *B.* Aus 3-Amino-1,2,2,5,5-Pentamethylpyrrolidin

(Ahrens, Sollmann, *C.* **1903** I, 1034). — Stark und betäubend riechende Flüssigkeit. Kp: 170—175°.

5. *Basen $C_8H_{18}N_2$ (*S. 484—486*).

3) **4-Amino-2,2,6-Trimethylpiperidin* $NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3).CH_2}{C(CH_3)_2-CH_2}>CH.NH_2$ (*S. 485 bis 486*). a) *α-Aminotrimethylpiperidin (*S. 485—486*). *Verbindung $C_8H_{18}N_2.CS_2$ (*S. 485*). Die beiden im Hptw. Bd IV, S. 485, Z. 17 v. u. sub a) und Z. 3 v. u. sub b) aufgeführten Verbindungen sind wahrscheinlich stereoisomer (Groschuff, *B.* **34**, 2976).

Die im Hptw. Bd. IV, S. 485, Z. 4 v. u. als Aminotrimethylpiperidinothioharnstoff $C_9H_{18}N_2S$ *aufgeführte Verbindung ist nach Ladenburg, B.* **30**, *S. 1586, vielleicht ein* Senföl $NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3).CH_2}{C(CH_3)_2-CH_2}>N:CS$.

b) *β-Aminotrimethylpiperidin (*S. 486*). {*B.* .... (Harries, *A.* **294**, 369; D.R.P. 99004, 99005; *C.* **1898** II, 1189, 1190).

4) ***3,5-Diamino-1.1-Dimethylcyclohexan*** $(CH_3)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH(NH_2)}{CH_2.CH(NH_2)}>CH_2$. *B.* Aus dem 1,1-Dimethylcyclohexandioxim(3,5) (Spl. Bd. I, S. 560) durch Reduction mit Natrium und Alkohol (Harries, Antoni, *A.* **328**, 109). — Wasserhelle, schwer flüssige Flüssigkeit. Kp_{9-10}: 103—105°. Zieht begierig CO_2 aus der Luft an. — $C_8H_{18}N_2.2HCl$. Schneeweisse Krystallmasse (aus Alkohol + Aether). Leicht löslich in Wasser. — $C_8H_{18}N_2.2HNO_3$. Weisse Krystallmasse (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 225° (unter Zersetzung). Löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, unlöslich in Aether, Essigester und Chloroform. — $C_8H_{18}N_2.H_3PO_4$. Weisses, undeutlich krystallinisches Pulver (aus Wasser). Löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol. Giebt trocken destillirt, 1,1-Dimethylcyclohexadiën(2,5). — Oxalat $C_8H_{18}N_2.C_2H_2O_4$. Weisse Krystallmasse (aus Aether). Schmelzp.: 250° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol, Aether, Essigester, Chloroform und Benzol. — Die Bis-Phenylisocyanat-Verbindung schmilzt bei 248°, das Dibenzoylderivat bei 263—264°.

5) ***1-Amino-2-Methyl-5-Aethylpiperidin*** $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH(CH_3)}{CH(C_2H_5).CH_2}>N.NH_2$. *B.* Durch elektrolytische Reduction von Nitrosocopellidin (Ahrens, *C.* **1896** I, 1126). — Flüssig. Kp: ca. 205°.

6) ***2-Methyl-3-Propylpiperazin*** $NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3).CH(C_3H_7)}{CH_2 \text{———} CH_2}>NH$. a) α-Modification — $C_8H_{18}N_2.2HCl$. Monokline Krystalle aus Wasser (Brauchmüller, Fock, *Z. Kr.* **35**, 406).

b) β-Modification — $C_8H_{18}N_2.2HCl.PtCl_4$. Monokline Krystalle (aus verdünnter Salzsäure) (Br., F., *Z. Kr.* 35, 405).

7) ***3-Amino-2,2,5,5-Tetramethylpyrrolidin*** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CH.NH_2}{(CH_3)_2C.NH.C(CH_3)_2}$. *B.* Aus dem Amid der α,α'-Tetramethylpyrrolidin-β-Carbonsäure und Kaliumhypobromit in wässeriger Lösung bei allmählichem Erwärmen auf 60—70° (Pauly, Rossbach, *B.* **32**, 2005; P., *A.* **322**, 97). Aus dem Oxim des Ketotetramethylpyrrolidins durch Reduction mittels metallischen Natriums und Amylalkohol (P., Böhm, *B.* 34, 2290; P., *A.* **322**, 120). — Wasserhelle hygroskopische Flüssigkeit. Kp_{11}: 174° (corr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sowie in Wasser unter beträchtlicher Erwärmung. Zieht aus der Luft CO_2 an unter Bildung des Kohlensäurederivates (S. 301). Giebt mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge keine carbylaminartig riechenden Dämpfe. Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht Tetramethylpyrrolin (P., Schaum, *B.* **34**, 2288). — Die halogenwasserstoffsauren Salze sind hygroskopisch und ausserordentlich leicht löslich — $C_8H_{18}N_2.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Orangerothe Prismen. Zersetzt sich bei 215° (Schwarzfärbung). Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser. — Pikrat $C_8H_{18}N_2(C_6H_3O_7N_3)_2$. Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 242°. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Wasser.

3-Amino-1,2,2,5,5-Pentamethylpyrrolidin $C_9H_{20}N_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \text{——} CH.NH_2}{(CH_3)_2C.N(CH_3).C(CH_3)_2}$. *B.* Aus N-Methyltetramethylpyrrolidincarbonamid durch Einwirkung von Alkalihypobromit (P., Sch., *B.* 34, [illegible]; P., *A.* **322**, [illegible]). — Glasige, beim Aufbewahren etwas krystallinisch werdende Masse. Erstarrungspunkt: 40°. Kp_{760}: 190°. Liefert mit Chloro-

[illegible] $C_{10}H_{20}ON_2$ =
$H_2-CH.NH.CO.CH_3$
$NH.C(CH_3)_2$. *B.* Aus Aminotetramethylpyrrolidin und (1 Mol.) Acet-
[illegible] in der Kälte (PAULY, *A.* **322**, 100). — Kugelige, an der Luft zerfliessende Aggre-
[illegible]chmelzp.: 70°. Kp_{13-14}: 150—151°. Kp_{16}: 155°. Leicht löslich in Wasser und
[illegible]en Lösungsmitteln. — Chlorhydrat. Sehr leicht löslich in Wasser. Liefert
[illegible]etriger Säure ein Nitrosamin, ohne dass Stickstoff frei wird. — Golddoppel-
[illegible]autenförmige Täfelchen. Schmelzp.: etwa 213° (Zersetzung). Schwer löslich in
[illegible]leicht in heissem Wasser.

[illegible]cetyl-3-Acetamino-2,2,5,5-Tetramethylpyrrolidin $C_{12}H_{22}O_2N_2$ =
$H_2.CH.NH.CO.CH_3$
$N.C(CH_3)_2$. *B.* Aus Aminotetramethylpyrrolidin und überschüssigem
$CO.CH_3$
[illegible]ydrid in der Wärme (P., *A.* **322**, 101). — Mikroskopisches Krystallpulver (aus
[illegible] Schmelzp.: 166—167°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, weniger in Aceton.

[illegible]cetamino-1,2,2,5,5-Pentamethylpyrrolidin $C_{11}H_{22}ON_2$ =
H_2——$CH.NH.CO.CH_3$
$N(CH_3)C(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Amino-1,2,2,5,5-Pentamethylpyrrolidin (S. 300)
[illegible]tanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur (P., *A.* **322**, 110). — Strahlig krystalli-
[illegible]asse. Schmelzp.: 87°. Kp_{11}: 145—146°. Leicht löslich in den üblichen orga-
[illegible] Lösungsmitteln, einschliesslich Petroleumäther.

[illegible]hlensäurederivat des Aminotetramethylpyrrolidins $C_8H_{18}N_2.CO_2$. Weisse,
[illegible]tige Masse (mikroskopische Nädelchen). Schmilzt bei 142—145° unter Zersetzung,
[illegible]orher. Aeusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether (P.,
[illegible] 99).

[illegible]hiokohlensäurederivate des Aminotetramethylpyrrolidins $C_9H_{18}N_2S_2$.
[illegible]rbindung. *B.* Aus Aminotetramethylpyrrolidin (2 g) und CS_2 (1,1 g) in absolut-
[illegible]her Lösung unter Kühlung (P., *A.* **322**, 106). — Weisse Nädelchen. Schmelzp.:
[illegible]°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfliesslich. Giebt in wässeriger
[illegible] mit Sublimatlösung in der Kälte einen weissen, auch beim Kochen weiss-
[illegible]en Niederschlag. Wandelt sich beim Kochen der wässerigen Lösung unter Ent-
[illegible]g geringer Mengen H_2S in das isomere β-Derivat (s. u.) um.
[illegible]-Verbindung. *B.* Beim Kochen der wässerigen Lösung der α-Verbindung (s. o.)
[illegible] molekularen Mengen Aminotetramethylpyrrolidin und CS_2 in alkoholischer
[illegible] (P., *A.* **322**, 106). — Flächenreiche Kryställchen (aus Wasser), die etwas Krystall-
[illegible]enthalten. Schmelzp.: 170°. Schwer löslich in Methyl- und Aethylalkohol, sowie
[illegible]er. Giebt in wässeriger Lösung mit Sublimatlösung einen Anfangs weissen,
[illegible]elb werdenden flockigen Niederschlag, der beim Kochen in schwarzes HgS
[illegible]

[illegible]hiokohlensäurederivate des 3-Amino-1,2,2,5,5-Pentamethylpyrrolidins
[illegible]S_2. a) α-Verbindung. *B.* Aus 3-Amino-1,2,2,5,5-Pentamethylpyrrolidin (S. 300)
[illegible] in ätherischer Lösung (P., *A.* **322**, 112). — Sehr zerfliesslich und leicht ver-

(S. 300) und Phenylsenföl in methylalkoholischer Lösung (P., *A.* **322**, 111). — Nädelchen (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 146°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether und verdünnter Salzsäure.

6. *Basen $C_{10}H_{22}N_2$ (*S. 486*).

1) **l-Menthylhydrazin* $\begin{matrix} H_2C.CH(C_3H_7).CH.NH.NH_2 \\ H_2C.CH(CH_3).CH_2 \end{matrix}$ (*S. 486*). Kp_{761}: 240—242° (Kishner, *Ж.* **31**, 885; *C.* **1900** I, 653). Durch Oxydation mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung entsteht Menthan, in neutraler Lösung daneben Menthen, durch Oxydation mit $CuSO_4$ in salzsaurer Lösung Menthen und ein Menthylchlorid (K., *Ж.* **31**, 1039; *C.* **1900** I, 958).

Menthylphenylsemicarbazid $C_{17}H_{27}N_3S = C_6H_5.NH.CS.NH.NH.C_{10}H_{19}$. Schmelzp.: 160°. Unlöslich in Alkalien. $[\alpha]_D$: —49,1° in Benzol (K., *Ж.* **31**, 886; *C.* **1900** I, 658).

***l-Menthonmenthylhydrazon** $C_{20}H_{38}N_2 = C_{10}H_{18}:N.NH.C_{10}H_{19}$ (*S. 486*). *B.* Durch Zersetzung des „Diazomenthans", welches bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf l-Menthyldibromamin entsteht (s. S. 35) (Kishner, *Ж.* **31**, 1050; *C.* **1900** I, 957). — Schmelzpunkt: 93°. $[\alpha]_D$: —366,5° in Benzol (K., *Ж.* **31**, 885; *C.* **1900** I, 658). Mit 13%iger Salzsäure entsteht Menthylhydrazin. Salpetersäure (D: 1,4) oxydirt zu einer Verbindung $C_{20}H_{38}ON_2$ (s. u.).

Verbindung $C_{20}H_{38}ON_2 = C_{10}H_{19}.N.N.C_{10}H_{19}$ (?) (mit O-Brücke an N.N). *B.* Durch Oxydation von l-Menthonmenthylhydrazon (s. o.) mit Salpetersäure (D: 1,4) (K., *Ж.* **31**, 887; *C.* **1900** I, 658). — Schmelzp.: 84—84,5°. $[\alpha]^{22}_D$: —167° in Benzol. Mit H_2O-Dampf flüchtig. Sublimirbar. Ist gegen 20%ige Schwefelsäure beständig. Salzsäure im Einschlussrohre spaltet bei 140° in Menthon (Spl. Bd. III, S. 347) und salzsaures Hydrazin. Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) giebt Menthyljodid und jodwasserstoffsaures Menthylamin (Hptw. Bd. IV, S. 42). In wässerig-alkoholischer Lösung reducirt Zinkstaub die Substanz wieder zu Menthonmenthylhydrazon.

3) *1-Methyl-3-Methoäthyl-1,5-Diaminocyclohexan* $CH_2<\begin{matrix} CH[CH(CH_3)_2].CH_2 \\ CH(NH_2)—CH_2 \end{matrix}>C(CH_3).NH_2$. *B.* Aus dem Oxaminooxim des 1-Methyl-3-Methoäthyl-Cyclohexen(6)-ons(5) (Spl. Bd. I, S. 556) durch Reduction mit Na + Alkohol (Harries, Antoni, *A.* **328**, 116). — Farblose, schwach basisch riechende Flüssigkeit. Kp_{18}: 115—117°. Zieht begierig aus der Luft CO_2 an. — Oxalat $C_{10}H_{22}N_2.2C_2H_2O_4$. Weisse, undeutlich krystallinische Masse. Schmelzp.: 90°. Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwerer löslich in Benzol, unlöslich in Aether.

4) *1-Methyl-4-Methoäthyl-3,4(?)-Diaminocyclohexan, 3,4(?)-Diaminohexahydrocymol* $(C_3H_7)(NH_2)C<\begin{matrix} CH(NH_2).CH_2 \\ CH_2—CH_2 \end{matrix}>CH.CH_3$ (?). *B.* Durch Reduction von 4(?)-Aminomenthonoxim (Spl. Bd. III, S. 349) mit Natrium + Alkohol (Konowalow, Ischewski, *B.* **31**, 1480). — Flüssig. Kp: 240—243°. Löslich in Wasser. Bei der Einwirkung von KNO_2 auf das Chlorhydrat entsteht eine menthonähnlich riechende Flüssigkeit vom Kp: 220°, die Bromwasser entfärbt und vielleicht mit Pulegon (Spl. Bd. II[illegible] S. 383) identisch oder isomer ist.

5) *2,5-Diisopropylpiperazin* $HN<\begin{matrix} CH_2.CH(C_3H_7) \\ CH(C_3H_7).CH_2 \end{matrix}>NH$. *B.* Durch Reduction v[illegible] 2,5'-Diisopropylpyrazin (Spl. zu Bd. IV, S. 831) mit Natrium + Alkohol (Conrad, H[illegible] *B.* **32**, 1204). — Krystalle (aus Benzol oder $CHCl_3$). Schmelzp.: 58°. Kp: 234°. L[illegible] sublimirbar. Zieht aus der Luft CO_2 an. Giebt mit Bromwasser einen gelben, aus Alk[illegible] krystallisirenden Niederschlag, der beim Stehen an der Luft in bromwasserstoffsaures I[illegible] propylpiperazin übergeht. — Das Dinitrosoderivat schmilzt bei 136°. — $C_{10}H$[illegible] 2HCl. Schmilzt bei 220° unter Sublimation. Ziemlich leicht löslich in Wasser, s[illegible] in Alkohol und Salzsäure. — Harnsaures Salz. Rautenförmige Krystalle. B[illegible] 20[illegible] enthalten 100 g Lösung 2,56 g Salz.

7. 4-Amino-2,2-Dimethyl-6-Isobutylpiperidin $C_{11}H_{24}N_2 =$

$\begin{matrix} CH_2.CH(NH_2).CH_2 \\ (CH_3)_2CH.CH_2.CH—NH—C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Durch Reduction von Isovalerdiacetonamin-Oxim (Schmelzp.: 121—122°) (vgl. Hptw. Bd. I, S. 982—983) mit Amylalkohol und Na[illegible] bei Siedehitze (Harries, D.R.P. 99004, 99005; *C.* **1898** II, 1190). — Kp_{30}: 147°

…O). Erstarrt nicht. Liefert bei der Zersetzung mit salpetriger Säure das bei 92—93° schmelzende, labile Isovalerdiacetonalkamin. — Das Chlorhydrat erstarrt in …weichen Nadeln.

…. Diisobutylpiperazin $C_{12}H_{26}N_2 = \begin{matrix} H_9C_4.CH.NH.CH_2 \\ CH_2.NH.CH.C_4H_9 \end{matrix}$ (zur Constitution vgl. auch Hoyer, *B.* **34**, 347). *B.* Durch Reduction von Leucinimid (Spl. Bd. I, S. 661—662) mit Natrium in Alkohol (Cohn, *B.* **29**, 291). — $C_{12}H_{26}N_2.2HCl$. — $(C_{12}H_{26}N_2.2HCl)_2.2PtCl_4$.

*Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n+2}N_2$ (*S. 486—487*).

Hydraziessigsäure $C_2H_4O_2N_2 = \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix}\!>CH.CO_2H$ *s. Spl. Bd. I, S. 674.*

Hydrazipropionsäure $C_3H_6O_2N_2 = CH_3.C\left(<\begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix}\right).CO_2H$ *s. Hptw. Bd. I, S. 587.*

Oxyhydrazimalonsäure $C_3H_4O_5N_2 = \begin{matrix} HN \\ HO.N \end{matrix}\!>C(CO_2H)_2$. **Phenyl-Oxyhydrazimalon-…ester** $C_{13}H_{16}O_5N_2 = \begin{matrix} C_6H_5.N \\ HO.N \end{matrix}\!>C(CO_2.C_2H_5)_2$ *s. Spl. Bd. II, S. 230, Z. 15 v. u.*

B. *Basen $C_nH_{2n}N_2$ (*S. 487—495*).

Glyoxalidine $\begin{matrix} CH_2-N \\ CH_2.NH \end{matrix}\!>C.R$ *s. auch als Anhydroderivate der Säureamide im Hptw. Bd. I, S. 1238—1239 u. Spl. Bd. I, S. 699.*

…. Thiobiazolinthiol $C_3H_4N_2S_3 = \begin{matrix} NH—N \\ CH_2.S.C.SH \end{matrix}$.

N-Phenylderivat *s. Hptw. Bd. IV, S. 745.*

Methylenester des N-Phenylderivats $C_{19}H_{16}N_4S_4$ = $\begin{matrix} H_5C_6.N—N & & N—N.C_6H_5 \\ H_2C\quad C.S.CH_2.S.C\quad CH_2 \\ S & & S \end{matrix}$. *B.* Aus Phenyldithiocarbazinsäuremethylenester und Formaldehyd in siedendem Alkohol (Busch, Lingenbrink, *J. pr.* [2] **65**, 476). — Blättchen (aus Alkohol-Chloroform). Schmelzp.: 123—124°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

N-Tolylderivat *s. Spl. zu Bd. IV, S. 810.*

Naphtylderivat *s. Spl. zu Bd. IV, S. 929.*

…. *Pyrazolin $C_3H_6N_2 = NH<\begin{matrix} N—CH \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}$ (*S. 487—488*).

S. 487, Z. 6 v. u. statt: „$C_{11}H_{13}BrNO = C_9H_8BrN.OC_2H_5$" lies: „$C_{11}H_{13}BrN_2O = C_9H_8BrN_2.OC_2H_5$".

*Phenylpyrazolidon $C_9H_{10}ON_2$ (*S. 488*). b) *1-Phenylpyrazolidon(3) $\begin{matrix} NH.N(C_6H_5).CH_2 \\ CO——CH_2 \end{matrix}$ (*S. 488*). *B.* Aus Phenylhydrazin und β-Halogenpropionsäure bezw. deren Ester (Boehringer & Söhne, D.R.P. 58884; *Frdl.* **II**, 127).

Verbindungen $C_3H_6N_2S$. a) 2-Aminothiazolin bezw. 2-Iminothiazolidin $\begin{matrix} CH_2—S \\ CH_2.N:C.NH_2 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_2—S \\ CH_2.NH.C:NH \end{matrix}$. 4-Ketoderivat $\begin{matrix} CH_2—S \\ CO.NH.C:NH \end{matrix}$ s. Thiohydantoïn *Hptw. Bd. I, S. 1327 u. Spl. Bd. I, S. 743.*

3-(N)-Phenyl-4-Ketoderivat, labiles Phenylthiohydantoïn $C_9H_8ON_2S = \begin{matrix} CH_2—S \\ CO.N(C_6H_5).C:NH \end{matrix}$. *B.* Aus Rhodanacetanilid bei kurzem Schmelzen auf dem Dampfbade (Wheeler, Johnson, *Am.* **28**, 141). — Hellgelbe rhombische (Condit) Tafeln aus Benzol. Schmilzt bei 148° zu einer blutrothen Flüssigkeit. Krystallisirt unverändert aus

absolutem Alkohol. Unlöslich in kaltem Acetanhydrid. Beim [illegible]
Alkohol entsteht Phenylthiohydantoïnsäure und stabiles Pheny[illegible]
Bei Einwirkung von Alkali bildet sich Phenylthiohydanto[illegible]
Thioessigsäure das Acetylderivat (S. 305). — $C_9H_8ON_2S.HCl$ [illegible]
Zersetzung). — Pikrat. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: [illegible]

2'-(N)-Phenyl-4-Ketoderivat, stabiles Phenylthioh[illegible]

s. Spl. Bd. II, S. 203, Z. 14 v. u.

3-(N)-m-Nitrophenyl-4-Ketoderivat, labiles m-N[illegible]

$C_9H_7O_3N_3S = \begin{matrix} CH_2 & \text{———} & S \\ \dot{} & & \dot{} \\ CO.N(C_6H_4.NO_2) & . & C:NH \end{matrix}$. *B.* Durch Kochen [illegible]
m-nitroanilid in Benzol (J., CRAMER, *Am. Soc.* **25**, 491). — [illegible]
punkt: 183—184°.

3-N-p-Aethoxyphenyl-4-Ketoderivat, labiles p-A[illegible]

$C_{11}H_{12}O_2N_2S = \begin{matrix} CH_2 & \text{———} & S \\ \dot{} & & \dot{} \\ CO.N(C_6H_4.O.C_2H_5) & . & C:NH \end{matrix}$. Schmelzp.: 1[illegible]

Stabiles p-Aethoxyphenylthiohydantoïn $C_{11}H_{12}$[illegible]

B. Aus dem labilen Isomeren (s. o.) beim Erhitzen auf [illegible]
28, 157; vgl. GROTHE, *Ar.* **238**, 612). — Weisses Pul[illegible]
Schmelzp.: 163—164°. Sehr leicht löslich in Benz[illegible]
verändert aus Benzol + Petroleumäther oder verdün[illegible]

3-(N)-Tolyl-4-Ketoderivate, labile Tolylthioh[illegible]

$\begin{matrix} CH_2 & \text{———} & S \\ \dot{} & & \dot{} \\ CO.N(C_6H_4.CH_3) & . & C:NH \end{matrix}$. a) *o-Tolylderivat.* *B.* Au[illegible]
auf 110° für 30 Minuten (WH., J., *Am.* **28**, 148).
bei 131—132° unter Umwandlung in das stabile I[illegible]

b) *p-Tolylderivat.* Farblose Nadeln (aus ab[illegible]
(WH., J., *Am.* **28**, 151; vgl. G., *Ar.* **238**, 611). [illegible]
p-Tolylthiohydantoïnsäure, mit Thioessigsäure [illegible]
Erhitzen unter theilweiser Zersetzung das stabile I[illegible]

Stabile Tolylthiohydantoïne $\begin{matrix} CH_2 & \text{—} & S \\ \dot{} & & \dot{} \\ CO.NH.C & : & N \end{matrix}$[illegible]

Bd. II, S. 499, Z. 14 v. u.

Phenylbenzylthiohydantoïn $\begin{matrix} CH_2 & \text{—} & S \\ \dot{} & & \dot{} \\ CO.N & : & C.N(C_6H \end{matrix}$[illegible]

3-(N)-p-Xylyl-4-Ketoderivat, labiles p[illegible]

$\begin{matrix} CH_2 & \text{———} & S \\ \dot{} & & \dot{} \\ CO.N[C_6H_3(CH_3)_2^{1.4}] & . & C:NH \end{matrix}$. *B.* Aus Rhodan[illegible]
Aether (WH., J., *Am.* **28**, 155). — Nadeln [illegible]
Alkali entsteht p-Xylylcyanamid.

Stabile Xylylthiohydantoïne $C_{11}H_{12}ON_2S$[illegible]

derivat. Hellgelbe Nadeln (aus verdünntem [illegible]
28, 153). Unverändert löslich in Alkali.

b) *a-m-Xylylderivat.* Nadeln aus Alk[illegible]
Soc. **25**, 490). — Das Natriumsalz kryst[illegible]
Natronlauge.

c) *p-Xylylderivat.* Prismen (aus Ben[illegible]
Ziemlich löslich in Alkohol (WH., J. *Am.* **28**[illegible]

3-(N)-β-Naphtyl-4-Ketoderivat, labiles [illegible]

$\begin{matrix} CH_2 & \text{———} & S \\ \dot{} & & \dot{} \\ CO.N(C_{10}H_7) & . & C:NH \end{matrix}$?. *B.* Durch Einwirk[illegible]
siedendem Alkohol (J., WALBRIDGE, *Am. Soc.* 2[illegible]
punkt: 147°. Geht beim Erhitzen über den [illegible]
dünntem Alkohol in das stabile Isomere [illegible]

Stabiles β-Naphtylthiohydantoïn [illegible]

...N,S. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 155° (Wr., J., *Am.* **28**, 157).

...tylderivat des labilen p-Tolylthiohydantoïns $C_{12}H_{12}O_2N_2S$. *B.* Aus labilem ...ohydantoïn (S. 304) durch Thioessigsäure und Benzol oder durch Acetanhydrid ... *Am.* **28**, 151) — Farblose Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 175—176°.

...tylderivat des stabilen a,m-Xylylthiohydantoïns (vgl. S. 304) $C_{13}H_{14}O_2N_2S$ = ...S ... (CH_2).C:N.C_6H_3(CH_3)_2. Krystallkörner aus Alkohol. Schmelzp.: 165—166° (unter Zersetzung) (J., Mc F., *Am. Soc.* **25**, 490).

...tylderivat des labilen β Naphtylthiohydantoïns $C_{15}H_{12}O_2N_2S$ = ...S ... H_2).C:N.CO.CH_3. *B.* Durch Einwirkung von Thioessigsäure auf labiles β-Naphtyl...toïn (S. 304) (J., Wa., *Am. Soc.* **25**, 486). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: ...39—140°.

...tylderivat des stabilen β-Naphtylthiohydantoïns $C_{15}H_{12}O_2N_2S$ = ...S ... (CH_2).C:N.C_{10}H_7. *B.* Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf stabiles ...lthiohydantoïn (S. 304—305) (J., Wa., *Am. Soc.* **25**, 488). — Nadeln (aus Benzol). ...: 142—143°.

...6-Dihydro-1,3,4-Thiodiazin $\frac{CH_2.NH.N}{CH_2-S-CH}$. **4-(N)-o-Methoxyphenyl-...ydrylderivat** $C_{10}H_{12}ON_2S_2 = \frac{CH_2.N(C_7H_7O).N}{CH_2—S—C.SH} = \frac{CH_2.N(C_7H_7O).NH}{CH_2—S—CS}$. *B.* Aus ...yphenyldithiocarbazinsaurem Kalium und Aethylenbromid (Busch, Best, *J. pr.* [2] ... — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 85—86°. Leicht löslich, ausser in Ligroïn. ...h an der Luft grünlich. — $C_{10}H_{12}ON_2S_2.HCl$. Weisse Nädelchen aus Alkohol. ...: 163—164°.

...)-p-Tolyl-2-Sulfhydrylderivat $C_{10}H_{12}N_2S_2 = \frac{CH_2.N(C_7H_7).NH}{CH_2—S—CS}$. *B.* Aus p-tolyl...bazinsaurem Kalium und Aethylenbromid in kaltem Alkohol (Bu., *J. pr.* [2] ... — Spiessige Krystalle (aus Benzol und Ligroïn). Schmelzp.: 124°. Leicht ...usser in Ligroïn. $FeCl_3$ oxydirt zu einem blauschwarzen Product.

...)-Naphtyl-2-Sulfhydrylderivate $C_{13}H_{12}N_2S_2 = \frac{CH_2.N(C_{10}H_7).NH}{CH_2—S—CS}$. a) α-Naph...ivat. *B.* Aus α-naphtyldithiocarbazinsaurem Kalium und Aethylenbromid (Bu., ... [2] **60**, 227). — Gelbliche Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 148°. Löslich in Alkohol. — $C_{13}H_{12}N_2S_2.HCl$. Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 182—183°. β-Naphtylderivat. *B.* Aus β-naphtyldithiocarbazinsaurem Kalium und $C_2H_4Br_2$ ..., *J. pr.* [2] **60**, 231). — Färbt sich an der Luft sofort dunkel. — $C_{13}H_{12}N_2S_2.HCl$. ...e Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 200—201°. Beständig.

2. *Basen $C_4H_8N_2$ (*S. 488–489*).

1) ****3-Methylpyrazolin*** $NH<\begin{matrix}N{=}C.CH_3\\ CH_2.CH_2\end{matrix}$ (*S. 488–489*). ***1-Phenyl-3-Meth**
pyrazolin $C_{10}H_{12}N_2 = C_6H_5.N<\begin{matrix}N \quad C(CH_3)\\ CH_2.CH_2\end{matrix}$ (*S. 488*). *B.* Beim Eintragen von Natri
in eine absolut-alkoholische Lösung des 1-Phenyl-3-Methylpyrazols (ACH, *A.* **253**,
Durch Reduction des 1-Bromphenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazols (S. 318) in alkoholis
Lösung mittels Natriums (MICHAELIS, SCHWABE, *B.* **33**, 2613). — Nadeln (aus Aeth
Schmelzp.: 73–75°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, ziemlich schwer
Ligroïn. Bei der Oxydation mit CrO_3 entsteht eine Base $C_{20}H_{22}N_4$ (s. u.).

Base $C_{20}H_{22}N_4$ = $\begin{matrix} & N.C_6H_5 & & N.C_6H_5 & \\ N & CH & CH & N \\ CH_3\,C{-}CH_2 & & CH_2{-}C.CH_3 & \end{matrix}$? *B.* Beim Versetzen einer Lö
von 1-Phenyl-3-Methylpyrazolin (s. o.) oder 1,5-Diphenyl-3-Methylpyrazolin mit K_2C
(oder KNO_2) (KNORR, *B.* **26**, 102). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 275–2
Die Lösung in Mineralsäure ist fuchsinroth. Schwache Base.

***1-Phenyl-3-Methylpyrazolidon(5)** $C_{10}H_{12}ON_2 = C_6H_5.N<\begin{matrix}NH.CH.CH_3\\ CO.CH_2\end{matrix}$ (*S.*
bis 489). *B.* {.... (KNORR, DUDEN, ...}; D.R.P. 62006; *Frdl.* **III**, 927). Durch V
einigung von β-Brombuttersäureester mit Natrium-Formylphenylhydrazin zur Formylver
dung des symm. 3-Phenylhydrazinobuttersäureesters (Oel; unlöslich in Wa
Säuren und Alkali, leicht löslich in Alkohol und Aether, zersetzt sich beim Destilli
und 3 stdg. Erhitzen des letzteren mit conc. Salzsäure auf 100° (Höchster Farbw., D.
74858; *Frdl.* **III**, 937).

1-p-Aethoxyphenyl-3-Methylpyrazolidon(5) $C_{12}H_{16}O_2N_2$ =
$C_2H_5.O.C_6H_4.N<\begin{matrix}NH.CH.CH_3\\ CO.CH_2\end{matrix}$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen molekularer Mengen von p-A
oxyphenylhydrazin und Crotonsäure auf 110–130° (H. F., D.R.P. 67213). — Blätt
oder Nadeln (aus stark verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 87–88°. Leicht löslic
Wasser und Ligroïn. Reducirt Kupfer- und Silber-, aber nicht Quecksilber-Salze. —
Nitrosoverbindung ist gelbroth.

***2,3-Dimethyl-1-Phenylpyrazolidon(5), Hydroantipyrin** $C_{11}H_{14}ON_2$ =
$C_6H_5.N<\begin{matrix}N(CH_3).CH.CH_3\\ CO{-}{-}CH_2\end{matrix}$ (*S. 489*). *B.* {.... (KNORR, DUDEN, ...}; D.R.P. 66612;
III, 930).

2,3-Dimethyl-1-p-Aethoxyphenylpyrazolidon(5) $C_{13}H_{18}O_2N_2$ =
$C_2H_5.O.C_6H_4.N<\begin{matrix}N(CH_3).CH.CH_3\\ CO{-}{-}CH_2\end{matrix}$. *B.* Durch Methylirung von 1-p-Aethoxyphe
3-Methylpyrazolidon (s. o.) (H. F., D.R.P. 68713; *Frdl.* **III**, 931). — Nädelchen
Blättchen aus verdünntem Alkohol; Prismen aus Essigester + Ligroïn. Schmelzp.:
Sehr wenig löslich in Wasser.

2) ****5-Methylpyrazolin*** $NH<\begin{matrix}N{-}{-}{-}CH\\ CH(CH_3).CH_2\end{matrix}$ (*S. 489*). *B.* Entsteht aus Aethyli
azin und Maleïnsäure als maleïnsaures Salz, aus dem es mit Alkali freigemacht w
hierbei entsteht als höher siedendes Nebenproduct eine Verbindung $C_{16}H_{24}N_6$ (s.
(CURTIUS, ZINKEISEN, *J. pr.* [2] **58**, 327). — Oel. Kp_{55}: 73°. Mit Wasser, Alkohol, Ae
und Chloroform mischbar. — Maleïnsaures Salz $C_8H_{12}O_4N_2$. Nadeln. Schmelzp.: 1
Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether.
Benzoylderivat. Schmelzp.: 156°.

Verbindung $C_{16}H_{24}N_6$. *B.* Entsteht als höher siedendes Nebenproduct bei
Darstellung des Methylpyrazolins aus seinem maleïnsauren Salze (vgl. oben); wird du
Fractioniren getrennt (C., Z., *J. pr.* [2] **58**, 330). — Farblose Krystalle aus Ben
Schmelzp.: 140–141°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer
Wasser, Aether und Ligroïn.

1-Phenyl-5-Methylpyrazolin $C_{10}H_{12}N_2 = C_6H_5.N<\begin{matrix}N{-}{-}{-}CH\\ CH(CH_3).CH_2\end{matrix}$. *B.* Aus Al
und Phenylhydrazin oder aus Crotonaldehyd und Phenylhydrazin (TREMER, *M.* **21**, 11
— Oel. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aether und Chlorofo

Kp_{11}: 130—132°. Beständig gegen Salzsäure. Reducirt FEHLING'sche Lösung nicht und giebt die Pyrazolinreaction. Bildet ein Polymeres als weisses Pulver, welches bei der Destillation wieder in die monomere Verbindung übergeht. — $C_{10}H_{12}N_2.2HCl$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

Condensationsproduct mit Benzaldehyd $C_{17}H_{16}N_2$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-Methylpyrazolin und Benzaldehyd (s. o.) (T., *M.* **21**, 1119). — Prismen. Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser und Eisessig.

Aethyljodid-Additionsproduct des 1-Phenyl-5-Methylpyrazolins $C_{14}H_{22}N_2J_2$ = $C_{10}H_{12}N_2(C_2H_5J)_2$. Weisse Krystalle, bei 230° sich zersetzend. Unlöslich in Chloroform (T., *M.* **21**, 1117).

S. 489, Z. 11 v. u. statt: „$C_{12}H_{14}N_2O$" *lies:* „$C_{12}H_{14}N_2O_3$".

Verbindungen $C_4H_8N_2S$ (*S. 489*). a) Propylenpseudothioharnstoff $\begin{matrix}CH_3.CH.S\\CH_2.N\end{matrix}\!>\!C.NH_2$ *s. Hptw. Bd. I, S. 1324 u. Spl. Bd. I, S. 741.* **Derivate** *s. Hptw. Bd. I, S. 1322—1325 u. Spl. Bd. I, S. 739—742, sowie Hptw. Bd. II, S. 393, 465, 609 u. Spl. Bd. II, S. 195, 254, 273, 335 u. Spl. Bd. IV, S. 2, 12.*

b) Trimethylenpseudothioharnstoff $CH_2\!<\!\begin{matrix}CH_2.S\\CH_2.N\end{matrix}\!>\!C.NH_2$ *s. Hptw. Bd. I, S. 1325.*

c) Dimethyl-Thiobiazolin $\begin{matrix}NH.N\\(CH_3)_2C.S.CH\end{matrix}$. **N-Phenyl-Dimethylthiobiazolinthiol** $\begin{matrix}C_6H_5.N-N\\(CH_3)_2C.S.C.SH\end{matrix}$ *s. Spl. zu Bd. IV, S. 766.*

3. *Basen $C_5H_{10}N_2$ (*S. 489—490*).

b) ***3,3- (bezw. 5,5-) Dimethylpyrazolin*** $NH\!<\!\begin{matrix}NH.C(CH_3)_2\\CH:CH\end{matrix}$ = $N\!<\!\begin{matrix}NH.C(CH_3)_2\\CH.CH_2\end{matrix}$

(*S. 489-490*). **1-Phenyl-5,5-Dimethylpyrazolidon(3)** $C_{11}H_{14}ON_2$ = $NH\!<\!\begin{matrix}N(C_6H_5).C(CH_3)_2\\CO — CH_2\end{matrix}$. *B.* Aus β-Chlorisovaleriansäure (Spl. Bd. I, S. 171) und Phenylhydrazin (MONTEMARTINI, G. 27 II, 368). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 109—110°. Beständig gegen NaOH und HCl.

S. 490, Z. 28 u. 22 v. u. statt: „**1,4-Dimethyl-**" *lies:* „**2,4-Dimethyl-**".

S. 490, Z. 27 v. u. muss die Structurformel lauten: „$CH_3.CH\!<\!\begin{matrix}N(C_6H_5).C.CH_3\\CH_2 — N\end{matrix}$".

S. 490, Z. 15 v. u. nach „*1177*" *fuge hinzu:* „*; vgl. Hofmann, B.* ***21****, 2337*".

Methyläthyl-Thiobiazolin $C_5H_{10}N_2S$ = $\begin{matrix}NH.N\\(CH_3)(C_2H_5)C.S.CH\end{matrix}$. **Phenyl-Methyläthyl-Thiobiazolinthiol** $\begin{matrix}C_6H_5.N-N\\(CH_3)(C_2H_5)C.S.C.SH\end{matrix}$ *s. Spl. zu Bd. IV, S. 768.*

4. *Basen $C_6H_{12}N_2$ (*S. 491*).

l) ***3,5,5-Trimethylpyrazolin*** $NH\!<\!\begin{matrix}N — C.CH_3\\C(CH_3)_2.CH_2\end{matrix}$ (*S. 491*). *B.* Aus Dimethylketazin (Spl. Bd. I, S. 546) durch alle nicht elektrolytisch dissociirten Säuren (FREY, HOFMANN, *M.* **22**, 760). Durch Reduction von Mesitylnitrimin (Spl. Bd. I, S. 551) oder der durch Einwirkung von HCl auf Mesitylnitrimin entstehenden Verbindung $C_6H_{10}ON_2Cl_2$ (Spl. Bd. I, S. 552, Z. 5 v. o.) mittels Zinkstaubs und Wasser (HARRIES, *A.* **319**, 238, 236). — Wasserhelles, stark lichtbrechendes Liquidum von charakteristischem, pyrazolartigem Geruch. Kp_{758}: 63—64° (H.). Kp_{14}: 57—59°. D^{16}: 0,903. D^{10}: 0,907. Brechungsexponent bei 10° n_D: 1,46149. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Brenztraubensäure (Spl. Bd. I, S. 255—256) (CURTIUS, ZINKEISEN, *J. pr.* [2] **58**, 316). Reducirt FEHLING'sche Lösung etwas beim Kochen (H.). — *$C_6H_{12}N_2.HCl$. *Schmelzp.: 176—177°* (H.). — $C_6H_{12}N_2.HBr$. Tafeln. Schmelzp.: 171°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (C., Z.). — Oxalat $C_6H_{12}N_2(CO_2H)_2$. Weisse Krystallmasse (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 147° bis 148° (H.).

S. 491, Z. 22 v. o. statt: „$C_{13}H_{18}N_2O$" *lies:* „$C_{13}H_{16}N_2O$".

2) ****Propylglyoxalidin, Aethylen-n-Butenylamidin*** $\begin{matrix}CH_2-N\\ CH_2\ NH\end{matrix}>C.C_3H_7$ (S. 49

Specifisches Gewicht, Brechungsindices: Brühl, *Ph. Ch.* **22**, 373.

4) ***3-Methyl-4-Aethylpyrazolin*** $NH<\begin{matrix}N = C.CH_3\\ CH_2.CH.C_2H_5\end{matrix}$. **1-Phenyl-3-Methyl-4-Aethylpyrazolin** $C_{12}H_{16}N_2 = C_6H_5.N<\begin{matrix}N = C.CH_3\\ CH_2.CH.C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Durch Reduction des 1-Phenyl-3-Methyl-4-Aethyl-5-Chlorpyrazols (S. 341) mit Natrium in alkoholischer Lösung (Michaelis, Voss, Gaebss, *B.* **34**, 1307). — Schwach gelbe Flüssigkeit. Kp: 294°.

1-Nitrophenyl-3-Methyl-4-Aethylpyrazolin $C_{12}H_{15}O_2N_3 = NO_2.C_6H_4.C_6H_{11}N_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 121° (M., V., G., *B.* **34**, 1307).

5) ***3,4,4-Trimethylpyrazolin*** $NH<\begin{matrix}N = C.CH_3\\ CH_2.C(CH_3)_2\end{matrix}$. **1-Phenyl-3,4,4-Trimethyl-5-Oxypyrazolin** $C_{12}H_{16}ON_2 = (C_6H_5)(CH_3)_3C_3H(OH)N_2$. *B.* Durch Reduction von 1-Phenyl-3,4,4-Trimethylpyrazolon(5) (S. 341) mit Natrium + Alkohol, neben etwas Ammoniak und Anilin (Knorr, Jochheim, *B.* **36**, 1275). — Oktaëdrische Krystalle aus Ligroin. Schmelzp.: 118°. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser, Petroleumäther, verdünnten Säuren und Alkalien. Reducirt Gold-, Platin- und Silber-Salze. Wird von conc. Mineralsäuren in 1-Phenyl-3,4,5-Trimethylpyrazol (S. 341 bis 342) übergeführt (vgl. auch Knorr, *B.* **36**, 1272).

4a. Basen $C_7H_{14}N_2$.

1) ***Trimethyltetrahydropyrimidine*** $CH_2<\begin{matrix}CH(CH_3).NH\\ CH(CH_3).N\end{matrix}>C.CH_3$ *s. Spl. Bd. I, S. 70*

2) ***Base*** $\begin{matrix}CH_2-CH-CH_2\\ |\quad NH\quad CH.NH_2\\ CH_2-CH-CH_2\end{matrix}$. **Derivate** *s. Tropylamin, Spl. Bd. III, S. 613* und *Pseudotropylamin, Spl. Bd. III, S. 614.*

3) ***Base*** $\begin{matrix}CH_2-CH-CH.NH_2\\ |\quad NH\quad CH_2\\ CH_2-CH-CH_2\end{matrix}$. **Derivate** *s. Isotropylamin, Spl. Bd. III, S. 614.*

5. *Basen $C_8H_{16}N_2$ (S. 491).

2) ***Trimethyl-Heptadiazen*** $\begin{matrix}(CH_3)_2C - CH_2 = C.CH_3\\ NH.CH_2.CH_2.N\end{matrix}$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 483 Z. 4 v. u. bis S. 484, Z. 8 v. o. Berichtigung dazu im Spl. Bd. IV, S. 299.*

3) ***Methylisopropyltetrahydropyridazin*** $(CH_3)_2CH.CH<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ NH-N\end{matrix}>C.CH_3$. **N-Phenylderivat**, *s. Hptw. Bd. IV, S. 769, Z. 22 v. o.*

4) ***5-Methyl-3,5-Diäthylpyrazolin*** $NH<\begin{matrix}N = C.C_2H_5\\ C(CH_3)(C_2H_5).CH_2\end{matrix}$. *B.* Durch Umlagerung des Methyläthylketazins mittels Maleïnsäure (Curtius, Zinkeisen, *J. pr.* [2] **58**, 318). — Farbloses Oel. Kp_{22}: 90–93°. D^{15}: 0,898. Giebt beim Stehen an der Luft eine Verbindung $C_8H_{16}O$ (s. Spl. Bd. I, S. 519, Z. 4 v. u.).

5) ***4,4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin*** $NH<\begin{matrix}N = CH\\ CH(C_3H_7).C(CH_3)_2\end{matrix}$. *B.* Aus den durch Umlagerung des Isobutyraldazins mittels Säuren (HCl, HJ, Maleïnsäure) entstehenden Salzen durch Alkali, auch schon beim Kochen derselben mit Wasser (Franke, *M.* **20**, 862). — Wasserhelles, etwas dickliches Oel von intensivem, an Campher und etwas an Ammoniak erinnernden Geruche. Kp: 200° (corr. 202,5°). Wird bei −20° nicht fest. Löst sich in Säuren unter Bildung unbeständiger Salze. Wird durch Chromsäuregemisch und saure Permanganatlösung vollständig zerstört. Bei der Oxydation mit 0,5%iger kalter Permanganatlösung entstehen Diisopropylketon und ein krystallisirter Körper $C_8H_{14}ON_2$ (4,4-Dimethyl-5-Isopropyl-Oxypyrazol?) vom Kp: 245° (uncorr.) neben einer Reihe niederer Oxydationsproducte, wie Isobuttersäure, α-Oxyisobuttersäure, Essigsäure, Aceton, Oxalsäure und kleinen Mengen einer krystallisirten Säure vom Schmelzp.: 55°. Gegen Säuren, Alkalien und reducirende Mittel (Natriumamalgam, Natrium und siedender Alkohol) äusserst beständig. Giebt mit C_2H_5J ein Additionsproduct, absorbirt lebhaft

Brom und entfärbt sodaalkalische Permanganatlösung sofort schon in der Kälte. — $C_8H_{16}N_2$.HCl. Aus dem Pyrazolin bezw. dem Isobutyraldazin und conc. Salzsäure. Monoklin-holoëdrische (MARX, MURAOCI) Krystalle (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 149,5° (corr.). — $(C_8H_{16}N_2.HCl)_2PtCl_4$. Schmilzt bei 146° unter Zersetzung (F., *M.* **19**, 533). — $C_8H_{16}N_2$.HJ. Aus Isobutyraldazin und rauchender Jodwasserstoffsäure. Farblose Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, unlöslich in Aether (F., *M.* **20**, 858).

Acetylderivat $C_{10}H_{18}ON_2 = C_8H_{15}N_2.C_2H_3O$. *B.* Durch Erhitzen mit der zehnfachen Menge Acetanhydrid (F., *M.* **20**, 863). — Wasserhelles dickliches Oel. Kp_{13}: 120—125°.

Benzoylderivat $C_{15}H_{20}ON_2 = C_8H_{15}N_2.CO.C_6H_5$. Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 70° (F., *M.* **20**, 864).

```
                                              CH2—CH—CH2
6) Granatylamin und Pseudogranatylamin        CH2—NH  CH.NH2.
                                              CH2—CH—CH2
```

6) ***Granatylamin und Pseudogranatylamin*** CH_2—CH—CH_2 / CH_2—NH $CH.NH_2$ / CH_2—CH—CH_2. a) Granatylamin. *B.* Neben Pseudogranatylamin (s. u.) bei der Reduction des Granatoninoxims mit Natriumamalgam und Essigsäure (PICCININI, CORTESE, *G.* **31** I, 566). — $C_8H_{16}N_2(HAuCl_4)_2$. Goldgelbe Krystalle. Schmelzp.: 238—239°. Leichter löslich in Wasser als das Goldsalz des Pseudogranatylamins (s. u.).

Methylgranatylamin $C_9H_{18}N_2$ = $CH_2<\substack{CH_2.CH——CH_2\\CH_2.CH——CH_2}>$ mit $>N(CH_3)$ $>CH.NH_2$. *B.* Bei der Reduction von N-Methylgranatoninoxim mit Natriumamalgam und Essigsäure (P., QUARTAROLI, *G.* **29** II, 119). — Farbloses Oel. Siedet bei 235—240°, zuletzt unter geringer Zersetzung; Kp_{66}: 160—170°. Löslich in Wasser. Absorbirt leicht CO_2 an der Luft. Geht beim längeren Erhitzen mit 30%iger Natronlauge bezw. mit Natriumamylat in sein Isomeres, das Methylpseudogranatylamin (s. u.), über. — Platinsalz. Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 260—261° (unter starker Zersetzung). — $C_9H_{18}N_2(HAuCl_4)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 226° (unter geringer Zersetzung). — Pikrat $C_{21}H_{24}O_{14}N_8$. Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 239—240° (unter Zersetzung). Löslich in Wasser, sehr wenig löslich in absolutem Alkohol.

Phenylthioharnstoff aus Methylgranatylamin $C_{16}H_{23}N_3S = CS(NH.C_6H_5)(NH.C_9H_{16}N)$. *B.* Aus Methylgranatylamin (s. o.) und Phenylsenföl (P., Qu., *G.* **29** II, 120). — Farblose Prismen aus Essigäther. Schmelzp.: 132—133°. Löslich in CH_3OH, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol.

b) Pseudogranatylamin (stereomer mit Granatylamin). *B.* Aus Granatoninoxim (S. 54) bei der Reduction mit Natrium und Amylalkohol und neben Granatylamin (s. o.) bei der Reduction mit Natriumamalgam und Essigsäure (PICCININI, CORTESE, *G.* **31** I, 564). — Farblose Prismen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 125°. Hygroskopisch und an der Luft CO_2 begierig anziehend. — Platinsalz. Hellgelbe Prismen. Schmelzp.: 256°. — Goldsalz. Prismen. Schmelzp.: 208° (unter geringer Zersetzung). Schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{20}H_{22}O_{14}N_8$. Prismatische Krystalle. Schwer löslich in Alkohol. Zwischen 230—247° sich zersetzend.

Methylpseudogranatylamin $C_9H_{18}N_2$ = $CH_2<\substack{CH_2.CH——CH_2\\CH_2.CH——CH_2}>$ mit $>N.CH_3$ $>CH.NH_2$. *B.* Bei der Reduction von N-Methylgranatoninoxim (S. 55) mit Natrium + Amylalkohol (P., QUARTAROLI, *G.* **29** II, 121). Aus Methylgranatylamin (s. o.) durch Erhitzen mit 30%iger Kalilauge oder mit Natriumamylat (P., Qu.). — Farbloses Oel. Kp: 232—236°. Löslich in Wasser. Stark alkalisch. Absorbirt energisch CO_2 unter Bildung von Carbamat. — Platinsalz. Nadeln. Schmelzp.: 265° (unter Zersetzung). — $C_9H_{22}N_2Cl_8Au_2$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 231—232° (unter geringer Zersetzung). — Pikrat. $C_{21}H_{24}O_{14}N_8$. Mikrokrystallinisches Pulver. Sehr wenig löslich in absolutem Alkohol. Schmelzp.: 239° bis 240° (unter starker Zersetzung).

Bis-Phenylthioharnstoff aus Pseudogranatylamin $C_{22}H_{26}N_4S_2$ =

```
    H   NH.CS.NH.C6H5
     \ /
CH2—C——CH2
CH    N——CH
      └────┴——CS.NH.C6H5
CH2—CH2—CH2
```

B. Aus 1 Thl. in Alkohol gelöstem Pseudogranatylamin mittels 1 Thl. Phenylsenföl in Alkohol (P., C., *G.* **31** I, 565). — Farbloses amorphes Pulver aus CH_3OH. Schmelzp.: 216°.

Phenylthioharnstoff aus Methylpseudogranatylamin $C_{16}H_{23}N_3S = CS(NH.C_6H_5)(NH.C_9H_{16}N)$. Aus Essigäther farblose Nadeln. Schmelzp.: 176° (P., *G.* **29** II, 122).

5a. Base $C_9H_{18}N_2$ = $CH_2 < \frac{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot NH \cdot CH_2} > CH — CH < \frac{CH_2 \cdot CH_2}{NH \cdot CH_2} > CH_2$.

N-Methylderivat $C_{10}H_{20}N_2$ s. *Hexahydronikotin, Hptw. Bd. IV. S. 857.*

6. *Basen $C_{10}H_{20}N_2$ (*S. 492—493*).

2) ***γ,γ'-Dipiperidyl*** $NH < \frac{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH_2} > CH \cdot CH < \frac{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH_2} > NH$ (*S. 492, Z. 21 v. u.*) *B.* Entsteht in Form von Derivaten bei der Einwirkung von Natrium auf in Aether gelöstes N-Benzoyl- oder Nitroso-Piperidin (S. 13, 5) (Ahrens, *B.* **31**, 2279). — *$C_{10}H_{20}N_2 \cdot H_2PtCl_6$. Nadeln und Blättchen, die bei 285° noch nicht schmelzen und schwer löslich sind.

Monobenzoylverbindung $C_{17}H_{24}ON_2 = C_{10}H_{19}N_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Dickes gelbes Oel. Kp_{01}: 224° (A.).

Dibenzoylverbindung $C_{24}H_{28}O_2N_2 = C_{10}H_{18}N_2(CO \cdot C_6H_5)_2$. Körnige Krystalle (aus verdünntem Alkohol) (A.)

7) ***Bornylhydrazin*** $C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot NH_2$. **Methylbornylhydrazin** $C_{11}H_{22}N_2 = C_{10}H_{17} \cdot N(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduction von Methyl-Bornylnitrosamin (vgl. S. 58) mit Zinkstaub und Eisessig (Forster, *Soc.* **75**, 943). — Farbloses Oel von campherartigem Geruch. Kp_{751}: 190—195°. Reducirt Fehling'sche und Silbernitrat-Lösung. Condensirt sich mit Acetaldehyd und Benzaldehyd.

8) ***1-Methyl-4-Methovinyl-2,6-Diamino-Cyclohexan, Dihydrocarvyldiamin:*** $CH \cdot CH_3 < \frac{CH(NH_2) \cdot CH_2}{CH(NH_2) \cdot CH_2} > CH \cdot C(:CH_2) \cdot CH_3$

B. Durch Reduction von Oxaminocarvoxim (Spl. Bd. III, S. 86) mit Natrium + Alkohol, neben einer isomeren Verbindung (Harries, Mayrhofer, *B.* **32**, 1350). — Flüssig. Kp_{10}: 122—123°; Kp_{760}: 258—260°. Riecht basisch. Zieht aus der Luft CO_2 an unter Bildung eines ätherlöslichen festen Carbamates. Löslich in Wasser. Optisch inactiv. — $C_{10}H_{20}N_2 \cdot 2HCl$. Hygroskopisches Pulver. — Saures Oxalat $C_{10}H_{20}N_2(C_2H_2O_4)_2$. Schmelzp.: 135—140°. — Pikrat $C_{10}H_{20}N_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$. Pulver, das von 229° ab sich zersetzt und bei 250° aufschäumt. Leicht löslich in Alkohol. Wird von heissem Wasser zersetzt.

Bis-Phenylharnstoff aus Dihydrocarvyldiamin $C_{24}H_{30}O_2N_4 = C_{10}H_{18}(NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Dihydrocarvyldiamin und Phenylisocyanat in Aether (H., M., *B.* **32**, 1351). Schmelzp.: 214—216°.

Bis-Phenylthioharnstoff aus Dihydrocarvyldiamin $C_{24}H_{30}N_4S_2 = C_{10}H_{18}(NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Dihydrocarvyldiamin und Phenylsenföl in Methylalkohol (H., M., *B.* **32**, 1351). — Schmelzp.: 175—180°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol.

Dibenzoylderivat des Dihydrocarvyldiamins $C_{24}H_{28}O_2N_2 = C_{10}H_{18}(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Dihydrocarvyldiamin und Benzoylchorid + NaOH, neben einer bei 123° schmelzenden Verbindung (H., M., *B.* **32**, 1351). — Pulver aus Alkohol. Schmelzp.: 275—276°.

9) ***5-Methyl-3,5-Dipropylpyrazolin*** $NH < \frac{N \text{———} C \cdot C_3H_7}{C(CH_3)(C_3H_7) \cdot CH_2}$. *B.* Aus Methylpropylketazin (Spl. Bd. I, S. 546) durch Umlagerung mit Maleïnsäure (Curtius, Zinkeisen, *J. pr.* [2] 58, 322). — Farbloses Oel. Kp_{14}: 101—103°. D^{16}: 0,884. n_D: 1,46318.

7. *Basen $C_{11}H_{24}N_2$ (*S. 493*).

2) ***Base*** $C_{11}H_{24}N_2$. *B.* Durch elektrolytische Oxydation von Nitroso-α-pipekolin (S. 28) (Widera, *B.* **31**, 2278). — Isolirt als Phenylthioharnstoff $C_{18}H_{29}N_3S = C_{11}H_{23}N_2 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Schuppen aus Alkohol. Schmelzp.: 116°).

9. 5-Methyl-3,5-Dihexylpyrazolin $C_{16}H_{32}N_2 = NH < \frac{N \text{———} C \cdot C_6H_{13}}{C(CH_3)(C_6H_{13}) \cdot CH_2}$.

B. Aus Bismethylhexylazimethylen (Hptw. Bd. I, S. 1028) durch Umlagerung mit Maleïnsäure (Curtius, Zinkeisen, *J. pr.* [2] 58, 324). — Oel.

*Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n}N_2$ (S. 493—495).

2. *Säuren $C_5H_6O_4N_2$ (S. 493—494).

2) *Pyrazolindicarbonsäure(4,5) $\frac{HO_2C.CH.NH}{HO_2C.CH.CH}>N$ (S. 494). *Dimethylester $C_7H_{10}O_4N_2 = C_5H_4N_2O_4(CH_3)_2$ (S. 494). B. Aus Maleïnsäuredimethylester (Hptw. Bd. I, S. 702) und Diazomethan (Spl. Bd. I, S. 843) (v. PECHMANN, BURKARD, B. 33, 3590 Anm.).

2a. 3-Methyl-5-Ketotetrahydropyridazincarbonsäure(4) $C_6H_8O_3N_2$ = $\frac{N:C(CH_3).CH.CO_2H}{HN.CH_2—CO}$

1-Phenyl-3-Methyl-5-Ketotetrahydropyridazincarbonsäure(4) $C_{12}H_{12}O_3N_2$ = $\frac{N:C(CH_3).CH.CO_2H}{C_6H_5.N.CH_2.CO}$. B. Aus dem Acetessigesterderivat des a-Phenylhydrazinoacetanilids (Spl. zu Bd. IV, S. 739) durch Lösen in conc. Schwefelsäure, Ausgiessen in Wasser, Stehenlassen, Lösen in Soda und Fällen mit verdünnter Salzsäure (RUPE, HEBERLEIN, A. 301, 61). — Nadeln. Zersetzt sich gegen 230°. Unlöslich in allen organischen Mitteln, ausser Anilin, das aber damit zu reagiren scheint.

3. *Pyrazolintricarbonsäure(3,4,5) $C_6H_6O_6N_2$ = $\frac{CH(CO_2H).C(CO_2H)}{CH(CO_2H)——NH}>N$ (S. 494).

Triäthylester $C_{12}H_{18}O_6N_2 = (C_2H_5.O_2C)_3C_3H_3N_2$. B. Durch Erhitzen, bezw. längeres Erwärmen von Diazoessigester (Spl. Bd. I, S. 844) für sich und mit indifferenten Solventien (BUCHNER, v. D. HEYDE, B. 34, 347). — Nädelchen aus Sprit. Schmelzp.: 98—99°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Aether.

S. 494, Z. 22 und Z. 19 v. u. statt: „Papendieck" lies: „Witter".
S. 494, Z. 20 v. u. statt: „203°" lies: „230°".

4a. 4-Methyl-5-Acetopyrazolindicarbonsäure(3,5) $C_8H_{10}O_5N_2$ = $NH<\frac{N——C.CO_2H}{C(CO.CH_3)(CO_2H).CH.CH_3}$.

Dimethylester $C_{10}H_{14}O_5N_2 = (CH_3)(CH_3.CO)(CH_3.O_2C)_2C_3H_2N_2$. B. Man vermischt unter Kühlung äquimolekulare Mengen Aethylidenacetessigsäuremethylester (vgl. Spl. Bd. I, S. 256) und Diazoessigsäuremethylester (Spl. Bd. I, S. 844), lässt 3 Tage stehen und erhitzt eine halbe Woche das dickflüssig gewordene Gemisch auf 30—60° (BUCHNER, SCHRÖDER, B. 35, 789). — Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 85°. Zerfällt beim Erhitzen unter Abspaltung von Stickstoff und Alkohol und Bildung von Isodehydracetsäuremethylester (Hptw. Bd. I, S. 776.)

C. *Basen $C_nH_{2n-2}N_2$ (S 495—551).

Thiobiazolonthiole (Mercaptothiobiazolone) $\frac{R.N—N}{OC.S.C.SH}$ und ihre Aether entstehen aus Dithiocarbazinsäuren R.NH.NH.CS.SH und ihren Estern durch $COCl_2$ (BUSCH, J. pr. [2] 60, 84).

Thiobiazolthionthiole (Mercaptothiobiazolthione) bezw. ihre Aether $\frac{R.N—N}{SC.S.C.SR}$ entstehen aus Dithiocarbazinsäure-Estern oder Salzen und CS_2 (B., J. pr. [2] 60, 25). Durch Oxydation liefern die Verbindungen mit freier SH-Gruppe *Disulfide* der Mercaptothiobiazolthione $\frac{R.N—N \quad N—N.R}{SC.S.C.S.S.C.S.CS}$, welche mit Ammoniak, primären oder secundären aliphatischen Aminen in alkoholischer Lösung *Hydrosulfamine* $\frac{R.N—N}{SC.S.C.S.NH_2}$ (bezw. statt NH_2: NHR oder NRR¹) — neben den Ammoniak- bezw. Amin-Salzen der Mercaptothiobiazolthione — liefern. Letztere zerfallen beim Kochen in alkoholischer Lösung

wieder in die Disulfide und NH_3; sie condensiren sich mit Aldehyden zu „*Sulfinen*“ $\frac{R.N—N}{SC.S.C.S.N:CH.R}$.

Vor I. Basen $C_2H_2N_2$.

Oxbiazol*, „*Biazol*“, *Furo-[bb₁]-diazol (vgl. zu letzterer Benennung v. RICHTER's Chemie der Kohlenstoffverbindungen, 9. Aufl. von ANSCHÜTZ und SCHRÖTER, Bd. II, S. 587) $C_2H_2ON_2 = \frac{^{(4)}N——N^{(3)}}{^{(5)}CH.O.CH^{(2)}}$ (1).

3-Phenyl-5-Aethoxybiazolon(2) $C_{10}H_{10}O_3N_2 = \frac{C_6H_5.N——N}{OC.O.C.O.C_2H_5}$. *B.* Aus dem Chlorid des Phenylhydrazin-ab-Dicarbonsäure-b-Aethylesters (Spl. zu Bd. IV, S. 676) durch kalte verdünnte Kalilauge oder durch Destillation (BUSCH, STERN, *J. pr.* [2] **60**, 239) oder durch Einwirkung von Ammoniak (B., HEINRICHS, *B* **34**, 2331). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 72°. Kp: 270°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Petroleumäther. Sehr beständig.

S-Methyläther des 3-Phenylbiazolon(2)-Thiols(5), 3-Phenyl-5-Methylthio-Biazolon(2) $C_9H_8O_2N_2S = \frac{C_6H_5N\ \ N}{OC.O.C.S.CH_3}$. *B.* Aus Phenylmonothiocarbazinsäure-methylester (Spl. zu Bd. IV, S. 677) durch Phosgen bei 100° in geringer Ausbeute (B., ST., *J. pr.* [2] **60**, 243). — Säulen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 55—56°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Petroleumäther, unlöslich in Wasser.

3-Phenyl-5-Aethoxybiazolthion(2) $C_{10}H_{10}O_2N_2S = \frac{C_6H_5.N—N}{SC.O.C.O.C_2H_5}$. *B.* Durch ½-stdg. Kochen einer mit Thiophosgen (Spl. Bd. I, S. 456) versetzten Lösung von Phenylcarbazinsäureäthylester (Hptw. Bd. IV, S. 737) in Benzol (B., GROHMANN, *B.* **34**, 2327 Anm.). Aus Phenylhydrazin-a-Thiocarbonsäurechlorid-b-Carbonsäureäthylester (Spl. zu Bd. IV, S. 682) durch Alkali (B., ST., *J. pr.* [2] **60**, 240). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 59°. Nicht destillirbar.

Verbindungen $C_2H_2N_2S$. a) 1-Thiobiazol(3,4) $\frac{N—N}{HC.S.CH}$. **Tolylthiobiazolon-[illegible]than** $\frac{C_7H_7.N—N}{OC.S.C.S.CH_3}$ *s. Spl. zu Bd. IV, S. 806.*

[illegible]biazoldithiol $C_2H_2N_2S_3 = \frac{N—N}{SH.C.S.C.SH} = \frac{HN—N}{SC.S.C.SH}$ *und aliphatische Deri-[illegible] s. Spl. Bd. I, S. 831—832.*

[illegible]-Aminophenyläther, Mercaptothiobiazol-Aminophenylsulfid $C_8H_7N_3S_3$ = [illegible] $C_6H_4.NH_2$. *B.* Aus dem Di- oder Polysulfid des Thiobiazoldithiols (Spl. [illegible]) entsteht durch heisses Anilin Thiobiazoldithiol (Spl. Bd. I, S. 831) und ein [illegible] an verdünnte Natronlauge das Mercaptothiobiazol-Aminophenylsulfid ab-[illegible] *J pr.* [2] **60**, 49) — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelz-[illegible] löslich in Alkohol und heissem Wasser. Giebt Isonitrilreaction und [illegible] - $C_8H_7N_3S_3.HCl$. Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 206°. — [illegible] Niederschlag.

[illegible]äther $C_9H_8N_2S_3 = \frac{N—N}{HS.C.S.C.S.CH_2.C_6H_5}$. *B.* Aus dem Dibenzyläther des [illegible]dithiols (s. u.) durch NH_3 (B., Z., *J. pr.* [2] **60**, 48). — Nadeln [illegible] 131°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Alkalien.

[illegible]äther $C_{16}H_{14}N_2S_3 = \frac{N—N}{C_7H_7.S.C.S.C.S.C_7H_7}$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des [illegible] Bd. I, S. 831) durch Kochen mit Benzylchlorid (B., *B.* **27**, 2520). [illegible] Schmelzp.: 80°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

[illegible] Disulfide des Thiobiazoldithiols $C_{16}H_{14}N_4S_6$ = [illegible] *B* Aus dem Kaliumsalz des Thiobiazoldithiol-[illegible] C_6H_5.

[...]sulfids (Spl. Bd. I, S. 831) durch C_7H_7Cl (B., Z., *J. pr.* [2] **60**, 45). — Weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 109°. Durch Ammoniak entsteht der S-Benzyläther des [Thi]obiazol-dithiols (S. 312).

S-Benzoylderivat des N-Methylthiobiazolthionthiols $C_{10}H_8ON_2S_3$ = $\overset{CH_3.N-N}{SC.S.C.S.CO.C_6H_5}$. *B.* Aus dem entsprechenden Thiol (Spl. Bd. I, S. 832, Z. 11 v. o.) durch $C_6H_5.COCl$ (B., Z., *J. pr.* [2] **60**, 58). — Nadeln. Schmelzp.: 157°. Ziemlich leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether.

N-Phenylderivat des Thiobiazolthionthiols $\overset{C_6H_5.N-N}{SC.S.C.SH}$ und Aether, Ester u. s. w. desselben s. **Phenyldithiobiazolonthiol**, *Hptw. Bd. IV, S. 683—684 und Spl. dazu.*

N-Methoxyphenylderivat *s. Spl. zu Bd IV, S. 814.*

N-Tolylderivate *s. Spl. zu Bd. IV, S. 803 u. 806.*

N-Naphtylderivate *s. Spl. zu Bd. IV, S. 927 u. 929.*

b) 1-Thiobiazol(2,4) $CH\langle^{N.CH}_{S.N}$; **Derivate** *s. Spl. Bd. I, S. 723—724.*

Endothio-Thiobiazolin $C_2H_2N_2S_2$ = $\overset{HN——N}{HC\langle^{S}_{S}\rangle C}$. **N-Phenylderivat** *s. Spl. zu Bd. IV, S. 745.*

[I]. *Basen $C_3H_4N_2$ (*S. 496—505*).

1) ***Pyrazol*** (1) $NH\langle^{N(2)=CH(3)}_{CH(5):CH(4)}$ (*S. 496—499*). Litteratur: G. Cohn, Tabellarische Uebersicht der Pyrazolderivate (Braunschweig 1897). — Ueber Tautomerie des Pyrazols und seiner Monoalkylderivate vgl. auch: Buchner, v. d. Heide, *B.* **35**, 31.

B. Aus Diazomethan und Acetylen in eisgekühlter ätherischer Lösung (v. Pechmann, *B.* **31**, 2950). Durch Destilliren seiner 4,5-Dicarbonsäure (S. 352) (v. P., Seel, *B.* **32**, 2301). — *Darst.* Durch Polymerisation des Diazoessigesters zu Pyrazolintricarbonsäure(3,4,5)-Triäthylester (S. 311), Oxydation des letzteren mit Brom, Verseifen des erhaltenen Pyrazol-3,4,5-Tricarbonsäuretriäthylesters (Spl. zu Bd. IV, S. 547) und Erhitzen der freien Säure auf 230—240° (B., v. d. H., *B.* **34**, 347). — Pyrazol verbindet sich nicht mit alkalischem Diazobenzol (Bamberger, *A.* **305**, 299 Anm.).

4-Chlorpyrazol $C_3H_3N_2Cl$ = $NH\langle^{N\ \ CH}_{CH:CCl}$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Chlorpyrazoldicarbonsäure(3,5), welche aus Pyrazoldicarbonsäure(3,5) (S. 352) durch Einleiten von Chlor in die wässerige Lösung entsteht, oder durch Einwirkung von Chlorwasser auf Pyrazol (Knorr, *B.* **28**, 715 Anm.). — Schmelzp.: 69—71°. Kp (corr.): 220°.

***4-Brompyrazol** $C_3H_3N_2Br$ = $NH\langle^{N\ \ CH}_{CH:CBr}$ (*S. 496, Z. 24 v. u.*). *B.* Analog dem 4-Chlorpyrazol (s. o.) (Knorr, *B.* **28**, 715 Anm.). — Kp: 250—260° (fast ohne Zersetzung).

***4-Nitropyrazol** $C_3H_3O_2N_3$ = $NH\langle^{N\ \ CH}_{CH:C.NO_2}$ (*S. 496*). *B.* Aus dem Natriumsalz des Nitromalonaldehyds durch Hydrazinsulfat (Hill, Torrey, *Am.* **22**, 105). — Schmelzp.: 162° (corr.).

Pyrazolsulfonsäure(4) $C_3H_4O_3N_2S$ = $NH\langle^{N\ \ CH}_{CH:C.SO_3H}$. Tetragonale prismatische Krystalle (Eppler, *Z. Kr.* **29**, 233).

***1-Phenylpyrazol** $C_9H_8N_2$ = $C_6H_5.N\langle^{N\ \ CH}_{CH:CH}$ (*S. 496—497*). Kryoskopisches Verhalten: Padoa, *R. A. L.* [5] **12** I, 398.

***1-Phenyl-4-Chlorpyrazol** $C_9H_7N_2Cl$ = $C_6H_5.N\langle^{N=CH}_{CH:CCl}$ (*S. 497*). *B.* Aus 1-Phenyl-4-Oxypyrazol (S. 315) und $POCl_3$ (Wolff, Fertig, *A.* **313**, 21).

Jodmethylat des 1-Phenyl-5-Chlorpyrazols $C_{10}H_{10}N_2ClJ$ = $C_6H_5.N\langle^{N(CH_3)(J):CH}_{CCl——CH}$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-Chlorpyrazol [durch Abspaltung von CO_2 aus der 1-Phenyl-5-Chlor-

auf 1-Phenylpyrazolon(5)- (MICHAELIS, BINDE- Schmelzp.: 172°.

B. Durch 6-stdg.

(4 v. o.) mit 2 Mol.- Schmelzp.: 25—26°. Kp_{16}: Wasser, sonst leicht löslich. reducirte Lösung wird

B. Aus Brom-

Aus dem Mono-

Alkohol (HILL, TORREY, Prismen aus Alkohol. mit Benzol, schwer in

...carbonsäure(4)".

4-Oxypyrazolcarbon-

A. 313, 8). — Schmelzp.: 118—118,5°. warmem Aethyl- Silberlösung und gelbgrüne Färbung. daraus entstehenden Nadeln (aus Alkohol — Pikrat. Nadeln.

Durch Erhitzen des

gefärbtes Oel. Leicht tief gelb, durch

$N(CH_3)_2J$. B.

CH_3J und etwas heissem Alkohol). oder Chloroform. s. o.). Lässt überführen. — Platin- bei 212°.

NCH_3. B. Aus

mit Benzoylchlorid und Ligroin). Schmelz-

B. Beim

mit Benzoylchlorid Leicht löslich

D. au

Thiol — Na D.

$C_6H_5N<^{NH.CO}_{CH:CH}$

$C_6H_5.CH$

KRAUTH, D.R.P.

258; *Frdl.* III, 945). Bei der Oxydation von 1-Phenylpyrazolidon(3) (S. 308) mit HgO (Bamberger & Söhne, D.R.P. 53834; *Frdl.* II, 127). — Nadeln. Schmelzp.: 154°. Leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$. — $C_9H_8ON_2.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 111° (Harries, Loth, B. 29, 519). Wird durch Wasser zersetzt.

b) *1-Phenylpyrazolon(5) $C_6H_5.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N{=}CH}{CO.CH_2}$ (*S. 499*). *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von 1-Phenyl-5-Aethoxypyrazol (Hptw. Bd. IV, S. 499) mit conc. Salzsäure auf 150° (Höchster Farbw., D.R.P. 77801; *Frdl.* IV, 1191).

S. 499, Z. 23 v. o. statt: „1-Phenyl-5-Methoxypyrazol" lies: „1-Phenyl-5-Aethoxypyrazol".

1-Phenyl-3-Chlorpyrasolon(5) $C_9H_7ON_2Cl = \genfrac{}{}{0pt}{}{CCl{=}N}{CH_2.CO}>N.C_6H_5$. *B.* Durch 12 stdg. Erwärmen äquimolekularer Mengen 1-Phenyl-3-Oxypyrazolon(5) (Hptw. Bd. IV, S. 702, Z. 14 v. o.) und $POCl_3$ im Wasserbade (Michaelis, Röhmer, *B* 31, 3008). — Blättchen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 143—144°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in heissem Wasser. Sublimirt unter theilweiser Verkohlung in Nadeln. Sehr schwer flüchtig mit Wasserdampf.

1-Phenyl-3-Chlor-4-Isonitrosopyrasolon(5) $C_9H_6O_2N_3Cl + 2H_2O = \genfrac{}{}{0pt}{}{ClC{=}N}{HO.N:C.CO}>N.C_6H_5 + 2H_2O$. *B.* Durch Zufügen von Salzsäure zur gekühlten alkalischen Lösung von 1-Phenyl-3-Chlorpyrasolon(5) (s. o.), welche die berechnete Menge KNO_2 enthält (M., R., *B.* 31, 3009). — Hellrothe Nadeln aus Wasser. Wird bei 100° wasserfrei. Schmilzt bei 146—147° unter Gasentwickelung.

*1-Phenyl-2-Methylpyrasolon(5) $C_{10}H_{10}ON_2 = C_6H_5.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3).CH}{CO\quad CH}$ (*S. 499*). {*B.* Durch Erhitzen von 1-Phenyl-2-Methylpyrazolon(5)-Carbonsäure(3) auf 200°} (H. F., D.R.P. 69883; *Frdl* III, 934). Durch Erwärmen von 1-Phenyl-5-Aethoxypyrazol (Hptw. Bd. IV, S. 499) mit CH_3J und Methylalkohol auf 110—120°, Verdampfen des Methylalkohols, Entfärben mit SO_2 und Erwärmen des Rückstandes mit Natronlauge (H. F., D.R.P. 77801; *Frdl.* IV, 1191).

c) 1-Phenyl-4-Oxypyrazol $\genfrac{}{}{0pt}{}{HO.C:CH}{CH:N}>N.C_6H_5$. *B.* Aus 1-Phenyl-4-Oxypyrazolcarbonsäure(3) (S. 348) beim Erhitzen auf 220—250°, bis die CO_2-Entwickelung beendet ist (W., Fertig, *A.* 313, 17). — Nadeln (aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 119—120°. Kp_{755}: 335° (unter theilweiser Zersetzung). Leicht löslich in heissem Alkohol, ziemlich leicht in heissem Chloroform, schwer in Aether und Benzol, löslich in etwa 570 Thln. Wasser von 25° und 50—60 Thln. von 100°. Wird in alkoholischer Lösung durch $FeCl_3$ grün, in wässeriger dagegen blau gefärbt; später scheidet sich ein grüngelber Niederschlag aus. $NaNO_2$ und Essigsäure geben gelbrothe Farbreaction. Reducirt in der Wärme Silbernitrat- und Fehling'sche Lösung. Geht beim Behandeln mit $POCl_3$ in 1-Phenyl-4-Chlorpyrazol (S. 313) über. Combinationsproduct mit Diazobenzol s. Spl. zu Bd. IV, S. 1498. — Chlorhydrat. Farblose Prismen. Schmelzp.: 80°. Verliert schon an der Luft HCl. — $(C_9H_8ON_2.HCl)_2PtCl_4 + 5H_2O$. Prismen. Schmilzt gegen 180°. Wird durch Wasser in seine Componenten zerlegt.

Ammoniumbase aus 1-Phenyl-4-Oxypyrazoljodmethylat $C_{10}H_{12}O_2N_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{OH.C:CH}{CH.N}>N(CH_3)(OH).C_6H_5$. *B.* Aus dem Jodmethylat (s. u.) des 1-Phenyl-4-Oxypyrazols mittels feuchten Silberoxyds (W., F., *A* 313, 24). Prismen (aus heissem Chloroform), die sich bei 132—135° zersetzen (bei 120° Braunfärbung). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und heissem Chloroform, unlöslich in Aether. Die wässerige, stark alkalisch reagirende Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ tiefroth und reducirt Silbernitrat beim Erwärmen. — Chlorid. Prismen. Zersetzungsp.: 203°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{10}H_{11}ON_2Cl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Blättchen oder Prismen (aus kaltem Wasser). Schmelzp.: 190° (Gasentwickelung). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Jodid, 1-Phenyl-4-Oxypyrazoljodmethylat $C_{10}H_{11}ON_2J$. *B.* Aus 2 Thln. Phenyl-Oxypyrazol und 3 Thln. CH_3J und etwas Methylalkohol bei 100°. Weisse Nadeln (aus heissem Alkohol), die sich bei 195° zersetzen. Leicht löslich in Wasser und siedendem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Erhitzen in 1-Phenyl-4-Oxypyrazol und CH_3J.

[illegible] 1-Phenyl-4-Oxypyrazols $C_{16}H_{12}O_2N_2$ = [illegible]. [illegible] Alkohol). Schmelzp.: 168° (W. [illegible] [illegible] Alkohol und Aether.

[illegible] $C_{16}H_{12}O_2N_2$ = $\frac{C_6H_5.CO.O.C:CH}{CH:N}>N.C_6H_5$. [illegible] Schmelzp.: 78° (W., F., *A.* 313, 19). Leicht [illegible] Natronlauge.

[illegible] „Pyrazolidon" *lies:* „Pyrazoldion".

[illegible] $\frac{CH\cdot CH_2}{NH.CO}$ und **Derivate** *desselben,* *s.* [illegible]

[illegible] und Derivate desselben, *s. Hptw. Bd. IV, S. 808.*

[illegible] *s.* **4-Isonitrosopyrazolon,** *Hptw.* [illegible]

[illegible] (4, 5) *s. Hptw. Bd. IV, S. 499, Z. 20—18* [illegible]

[illegible] (4, 5), **5-Isonitroso-1-Phenyl-4-**[illegible] [illegible] *B.* Beim Ansäuern (Essigsäure) einer Lö[illegible] [illegible] (S. 314) und Natriumnitrit in verdünnter Na[illegible] [illegible] — [illegible] Prismen (aus verdünntem Alko[illegible] [illegible] 119—120° (Gasentwickelung).

[illegible] 1-Phenyl-3-Chlorpyrazoldions(4, 5) *s.* **1-Phenyl-3-Chlor-4-**[illegible]

[illegible] -2, 5-Thiopyrazol $C_{10}H_{10}N_2S$ = [illegible] *B.* Aus dem [illegible] (S. 313—314) und Kalium- [illegible] Lösung (MICHAELIS, BINDEWALD, [illegible] Schmelzp. 152°. Leicht lös- [illegible] schwer in Aether und Toluol. Verhält [illegible] Thiopyrin (S. 330). — **Ferrocyanid** $(C_{10}H_{10}N_2$[illegible] [illegible] Zersetzt sich beim Erhitzen auf 100°. — **Que**[illegible] [illegible] Wasser, in Wasser schwer löslicher Niedersch[illegible] [illegible] $PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelber Niederschlag.

[illegible] = [illegible] -Thiopyrazol (s. o.) und CH_3J [illegible] 330, [illegible] — Weisse Krystalle (aus Alko- [illegible] Leicht löslich in Wasser und [illegible]

[Formel: $CH_3.N$, $N.C_6H_5$, S, HC, J, CH_3, N, $C.S.C$[illegible], HC—CH]

[illegible] *Glyoxaline* $\frac{CH-N}{CH.NH}>CH$ (*S. 499—504*). Beim Kochen der N-Al[illegible] [illegible] $\frac{CH-N R}{CH.NR Hal.}>CH$ mit Kalilauge werden beide Alkylreste [illegible] [illegible] $R.NH_2$ und $R.NH_2$ abgespalten (PINNER, SCHWARZ, *B.* 35, 2446, 2457).

[illegible] **1-Methylglyoxalin** $C_4H_6N_2$ = $\frac{CH-N}{CH.N(CH_3)}>CH$ (*S. 500—5*[illegible] [illegible] Isopilocarpins (Spl. Bd. III, S. 684) mit Natronkalk (ne[illegible] [illegible] 83, 444). — Bleibt bei der Einwirkung von Benzo[illegible] [illegible] PINNER, SCHWARZ, *B.* 35, 2448).

[illegible] $C_4H_6N_2.CH_3J$ (*S. 501, Z. 5 v. o.*). Constitution: $\frac{CH\ N(CH_3)}{CH.N(CH_3)J}>$[illegible] [illegible] *B.* 35, 2447).

S. [illegible] *v. u. statt:* „*500*" *lies:* „*53*".

S. [illegible] *v. u. statt:* „*200—210°*" *lies:* „*209—210°*".

S. [illegible] *v. u. statt* „*231*" *lies:* „*321*".

[illegible] **glyoxalin-Jodmethylat** $C_{11}H_{13}N_2J$ = $\frac{CH-N(C_7H_7)}{CH.N(CH_3J)}>CH$ (*S. 502, Z. 12 v.*[illegible]

…ert beim Erhitzen mit 33%iger Natronlauge Methylamin und Benzylamin (P., S., *B.* …, 2458).

Methylimidazoylmercaptan *und Derivate s. Hptw. Bd. IV, S. 505.*

Azoxazin $C_2H_4ON_2 = HC<^{CH.NH}_{CH=N}>O$. **Derivate** *s. Hptw. Bd. IV, S. 502, Z. 1 v. u.*

$$\text{NH}_2.\overset{2}{\text{C}}<^{\overset{1}{\text{S}}.\overset{5}{\text{CH}}}_{\underset{3}{\text{N}}.\underset{4}{\text{CH}}}$$

**Aminothiazol* $C_3H_4N_2S$ = (vgl. Formel oben) (*S. 504–505*).

S. 504, Z. 24 v. u. statt: „nitrit" lies: „nitrat".
S. 505, Z. 2 v. o. statt: „Dimethylharnstoff" lies: „Dimethylthioharnstoff".
S. 505, Z. 21 v. u. statt: „179" lies: „173".

Benzyliden-bis-Aminothiazol $C_{13}H_{12}N_4S_2 = C_6H_5.CH(N_2C_3H_3S)_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Aminothiazol und 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd (Hantzsch, Schwab, *B.* **34**, 834). — Weisse Masse. Schmilzt bei 138–139° (rasch erhitzt). Sehr wenig löslich; bei 17–18° lösen 100 Thle. Aether 0,2 Thl., 100 Thle. Benzol 0,1 Thl. Giebt beim Erhitzen ein …ges Gemisch von Benzylidenaminothiazol und Aminothiazol; beim Stehen dieses Gemisches wird aber die ursprüngliche Verbindung zurückgebildet (H., Witz, *B.* **34**, 843).

Thiophenalaminothiazol $C_8H_6N_2S_2 = SC_4H_3.CH:N.C_3H_2NS$.

α-Derivat. Aus molekularen Mengen Thiophenaldehyd und Aminothiazol bei …lindem Erwärmen oder längerem Schütteln (H., W., *B.* **34**, 845). — Hellgelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 109°. Geht beim Schmelzen im Stickstoffstrome in die β-Modification (s. u.) über.

β-Derivat. Bei 47–48° schmelzende Masse, leichter löslich als die α-Modification. Geht beim Aufbewahren, sowie beim Umkrystallisiren aus Alkohol in die α-Modification über.

Thiophenal-bis-Aminothiazol $C_{11}H_{10}N_4S_3 = C_4H_3S.CH(NH.C_3H_2NS)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Thiophenaldehyd und 2 Mol.-Gew. Aminothiazol (H., W., *B.* **34**, 846). — Gelblichweisses Pulver. Schmelzp.: 117°. Sehr wenig löslich. Spaltet beim Schmelzen Aminothiazol ab.

Endothio-Methylthiobiazolin $C_3H_4N_2S_2 = CH_3.\dot{C}<^{S}_{S}>\ddot{C}$ (HN——N). **Phenylderivat** *s. Spl. zu Bd. IV, S. 747.*

2. *Basen $C_4H_6N_2$ (*S. 505–520*).

1. ***3-Methylpyrazol*** $NH<^{N=C.CH_3}_{CH:CH}$ (*S. 505–515*). Vgl. 5-Methylpyrazol, S. 333.

1,3-Dimethylpyrazol $C_5H_8N_2 = CH_3.N<^{N=C.CH_3}_{CH:CH}$. *B.* Aus 3(5)-Methylpyrazol (S. 333) und Methyljodid durch Erhitzen in Methylalkohol im Einschlussrohre auf 110° (Jowett, Potter, *Soc.* **83**, 467). — Schwach nach Pyridin riechende Flüssigkeit. Kp: 148°. D^{15}_{15}: 0,965. Bei Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht 1-Methylpyrazolcarbonsäure(3) (S. 346). — Chlorhydrat. Hygroskopische Prismen mit 1 Mol. H_2O. Schmelzp.: 160°. Dissociirt langsam schon bei 100°. — Chloroplatinat. Orangefarbene Würfel. Schmelzp.: 234°. — $C_5H_8N_2.HAuCl_4.2H_2O$. Nadeln. Erweicht bei 165°, schmilzt völlig bei 175°.

Jodmethylat $C_5H_8N_2.CH_3J$. *B.* Aus 3(5)-Methylpyrazol (S. 333) und CH_3J (J., P.). — Nadeln (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 256°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich bei der Destillation in Dimethylpyrazol (s. o.) und CH_3J.

Dibrom-1,3-Dimethylpyrazol $C_5H_6N_2Br_2$. *B.* Aus 1,3-Dimethylpyrazol und Brom (J., P., *Soc.* **83**, 469). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 74°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

***1-Phenyl-3-Methylpyrazol** $C_{10}H_{10}N_2 = C_6H_5.N<^{N=C.CH_3}_{CH:CH}$ (*S. 506*). *B.* Durch Reduction der Phenylmethyl-5-Halogenpyrazole, und zwar aus dem Chlorderivat (S. 318) mittels HJ, aus dem Bromderivat (S. 320) durch Zink und HCl (Michaelis, Behn, *B.* **33**, 2604). Durch Destilliren von 1-Phenyl-3-Methylpyrazoldicarbonsäure(4,5) (Spl. zu Bd. IV, S. 547), neben der 4-Monocarbonsäure (S. 349) (Bülow, *B.* **33**, 3270).

S. 506, Z. 5 v. o. statt: „Phenylmethylpyrazoloncarbonsäure" lies: „Phenylmethylpyrazolcarbonsäure".

1-p-Bromphenyl-3-Methylpyrazol $C_{10}H_9N_2Br = C_4H_5N_2.C_6H_4Br$. *B.* Beim vorsichtigen Eintragen der 5–7-fachen Menge Zinkstaub in die auf dem Wasserbade er-

wärmte Lösung des Bromphenyl-3-Methyl-5-Brompyrazols (S. 320) in conc. Salzsäure (M., SCHWABE, *B.* **33**, 2614). — Krystalle. Schmelzp.: 94°.

Jodmethylat $C_{11}H_{12}N_2BrJ = C_{10}H_9N_2Br.CH_3J$. Schmelzp.: 224°. Sehr wenig löslich in Wasser (M., SCH., *B.* **33**, 2614).

1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol $C_{10}H_9N_2Cl = C_6H_5.N<\begin{matrix}N{=}C.CH_3\\ CCl{:}CH\end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von Antipyrin (S. 324) mit $POCl_3$ auf 150°, neben grossen Mengen seines 2-Chlormethylats (s. u.) (M., RÖHMER, *B.* **31**, 2908; M., PASTERNACK, *B.* **32**, 2402). Bereits beim einfachen Erhitzen von 1-Phenyl-3-Methylpyrazolon(5) (S. 323) oder Antipyrin mit $POCl_3$ am Steigrohre (M., BEHN, *B.* **33**, 2595). Durch Einwirkung von $POCl_3$ auf 5-Acetoxy-, 5-Butyroxy- und 5-Benzoyloxy-1-Phenyl-3-Methylpyrazol (S. 328—329) (M., BENDER, *B.* **36**, 530). — Oel. Kp_{10}: 134°; Kp_{30}: 148°; Kp_{180}: 261°: Kp: 272° (corr.). D[illegible]: 1,14[illegible]. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Löslich in conc. Salzsäure. — $C_{10}H_9N_2Cl.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 87—88°. Aeusserst hygroskopisch. Wird von Wasser leicht zerlegt. — $(C_{10}H_9N_2Cl.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Blättchen, die bei 100° wasserfrei werden und bei 17[illegible]° schmelzen.

2-Chlormethylat des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazols (Antipyrinchlorid) $C_{11}H_{12}N_2Cl_2 = C_6H_5.N<\begin{matrix}N(CH_3)(Cl){:}C.CH_3\\ CCl{=\!=\!=}CH\end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von Antipyrin (S. 324) mit $POCl_3$ auf 150°, neben geringen Mengen 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazols (s. o.) oder aus dem 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol-2-Jodmethylat (s. u.) durch Digeriren mit AgCl (M., P., *B.* **32**, 2404). — Derbe Krystalle (aus Alkohol + Aether), die 1 Mol. H_2O enthalten, an der Luft feucht werden und über Schwefelsäure verwittern. Schmelzp. der wasserhaltigen Verbindung: 116—117°, der wasserfreien: 224°. Spaltet sich bei stärkerem Erhitzen in 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol und CH_3Cl. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether. Giebt mit den meisten Alkaloïdreagentien sehr wenig lösliche Niederschläge. Geht beim Eindampfen der wässerigen Lösung mit verdünnter Natronlauge in Antipyrin über, während sich beim Eindampfen der wässerigen Lösung des Methylhydroxyds salzsaures Antipyrin bildet. Liefert beim Kochen mit Kaliumsulfhydrat in Alkohol Thioantipyrin (S. 330) (M., BINDEWALD, *B.* **33**, 2878). Durch Erhitzen mit Ammoniumcarbonat auf 200° entsteht Iminoantipyrin, mit Anilin bei 200° bis 250° Anilinopyrin (Spl. zu Bd. IV, S. 1109) (M., GUNKEL, *B.* **34**, 723). — $C_{11}H_{12}N_2Cl_2.HgCl_2$. Krystalle. Schmelzp. (unscharf): 98°. — $(C_{11}H_{12}N_2Cl_2)_2.PtCl_4$. Gelbröthliche oder gelbbräunliche Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 218°. — $C_{11}H_{12}N_2Cl_2.AuCl_3$. Blättchen. Schmelzp.: 145°. — **Pikrat** $C_{11}H_{12}ClN_2.O.C_6H_2(NO_2)_3$. Blätter aus Wasser. Schmelzp.: 146°.

2-Brommethylat $C_{11}H_{12}N_2ClBr = C_{10}H_9ClN_2.CH_3Br$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol (s. o.) mit Methylbromid (Hptw. Bd. I, S. 16[illegible]) auf 100° (M., P., *B.* **32**, 2407). — Nadeln (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 2[illegible]°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — **Perbromid** $C_{10}H_9ClN_2(CH_3Br)Br_2$. Gelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 136°.

2-Jodmethylat $C_{11}H_{12}N_2ClJ = C_{10}H_9ClN_2.CH_3J$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazols (s. o.) mit CH_3J auf 100° (M., P., *B.* **32**, 2408). — Nadeln aus Alkohol. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — **Perjodid** $C_{10}H_9ClN_2(CH_3J).J_4$. Jodähnliche, grünschimmernde Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 64°. Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in heissem Alkohol und Eisessig.

1-p-Bromphenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol $C_{10}H_8N_2ClBr = C_6H_4Br.N<\begin{matrix}N{=}C.CH_3\\ CCl{:}CH\end{matrix}$. *B.* Beim 6—8-stdg. Erhitzen von 1-p-Bromphenyl-3-Methylpyrazolon(5) (S. 323) (10 g) mit $POCl_3$ (9,7 g) auf 150—160° (M., SCH., *B.* **33**, 2608). — Nadeln. Schmelzp.: 82°. Kp[illegible]: 165°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in conc. Salzsäure. Liefert bei der Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung das 1-Phenyl-3-Methylpyrazolin (S. 306). — $(C_{10}H_8N_2ClBr.HCl)_2PtCl_4$. Gelbbraune Krystalle.

Chlormethylat $C_{11}H_{11}N_2Cl_2Br = C_{10}H_8ClBrN_2.CH_3Cl$. Schmelzp.: 228°. Zerfällt bei höherer Temperatur glatt in seine Componenten (M., SCH., *B.* **33**, 2609).

Brommethylat $C_{11}H_{11}N_2ClBr_2 = C_{10}H_8ClBrN_2.CH_3Br$. Krystalle (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 260° (M., SCH., *B.* **33**, 2609).

Jodmethylat $C_{11}H_{11}N_2ClBrJ = C_{10}H_8ClBrN_2.CH_3J$. Weisse Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 254° (unter Zersetzung) (M., SCH., *B.* **33**, 2609).

1-Nitrophenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol $C_{10}H_8O_2N_3Cl = NO_2.C_6H_4.N<\begin{matrix}N{=\!=}C.CH_3\\ CCl{:}CH\end{matrix}$.

a) o-Nitroverbindung. *B.* Beim Erhitzen des 1-o-Nitrophenyl-3-Methylpyrazolons(5)

[illegible]23) mit $POCl_3$ (M., Brun, *B.* 33, 2599). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 105,5°.

b) m-Nitroverbindung. *B.* Aus 1-m-Nitrophenyl-3-Methylpyrazolon(5) (S. 323) [illegible] Erhitzen mit 2 Mol. $POCl_3$ auf 150° (Ausbeute: 20—30%) (M., Brun, *B.* 33, 2598). Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 103°.

c) p-Nitroverbindung. *B.* Durch Nitrirung des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazols (S. 318) (M., Brun, *B.* 33, 2596). Aus 1-p-Nitrophenyl-3-Methylpyrazolon(5) (S. 323) [illegible]h $POCl_3$ (M., B.). — Weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 101°. [illegible] wenig löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol, löslich in [illegible] Salzsäure.

1-(o,p)-Dinitrophenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol $C_{10}H_7O_4N_4Cl = C_4H_4ClN_2.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol (S. 318) neben einem in Salzsäure löslichen Mononitroproduct (s. oben sub c) (M., Brun, *B.* 33, 2601). — Schwach gelbliche Nadeln aus Toluol. Schmelzp.: 181°.

1-Nitrobromphenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol $C_{10}H_7O_2N_3ClBr = C_4H_4ClN_2.C_6H_3Br.NO_2$. *B.* Durch Nitrirung des 1-p-Bromphenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazols (S. 318) (M., Sch., *B.* 33, 2613). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 115°.

1-Dinitrobromphenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol $C_{10}H_6O_4N_4ClBr = C_4H_4ClN_2.C_6H_2Br(NO_2)_2$. *B.* Bei kurzem Erwärmen einer Lösung des 1-p-Bromphenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazols (S. 318) in der 6—8-fachen Menge rauchender Salpetersäure oder noch [illegible]er in überschüssiger Salpeterschwefelsäure (M., Sch., *B.* 33, 2613). Krystalle. Schmelzpunkt: 158°.

1-p-Aminophenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol $C_{10}H_{10}N_3Cl + H_2O = C_4H_4ClN_2.C_6H_4.NH_2 + H_2O$. *B.* Aus dem 1-p-Nitrophenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol (s. o.) durch [illegible]uction mit Schwefelammonium oder glatter durch Zinn und Salzsäure (M., Brun, *B.* 33, 2601). — Weisse Tafeln aus Alkohol. Sintert bei 62° unter Wasserabgabe zusammen, schmilzt bei 76—78°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether [illegible] verdünnten Säuren.

1-p-Acetylaminophenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol $C_{12}H_{12}ON_3Cl + 2H_2O = C_4H_4ClN_2.C_6H_4.NH.CO.CH_3 + 2H_2O$. Weisse krystallinische Masse aus Aether, die bei [illegible]65° ihr Krystallwasser völlig verliert (M., Brun, *B.* 33, [illegible]).

Jodmethylat $C_{13}H_{15}ON_3ClJ = C_{12}H_{12}ON_3Cl.CH_3J$. Farblose Nadeln (aus Alkohol [illegible] Aether. Schmelzp.: 171° (M., Brun, *B.* 33, [illegible]).

1-Aminobromphenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol $C_{10}H_9N_3ClBr = C_4H_4ClN_2.C_6H_3Br.NH_2$. *B.* Aus der entsprechenden Nitroverbindung [illegible] (M., Sch., *B.* 33, 2613). — Schmelzp.: [illegible]. Sehr wenig löslich in [illegible] Wasser, leicht in [illegible]schen Solventien und in verdünnten Säuren.

1-p-Oxyphenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol $C_{10}H_9ON_2Cl = C_4H_4ClN_2.C_6H_4.OH$. *B.* [illegible] 1-p-Aminophenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol [illegible] (M., Brun, *B.* 33, 2603). — Gelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: [illegible]. Schwer [illegible] in Wasser, leicht in organischen Solventien [illegible] und in NH_3.

1-p-Carboxyphenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol, 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol-Bz-p-Carbonsäure $C_{11}H_9O_2N_2Cl = C_4H_4N_2Cl.C_6H_4.CO_2H$. *B.* [illegible] Hinzufügen einer Lösung von [illegible] g [illegible] Wasser zu einer Lösung [illegible] 5 g Tolylmethylchlorpyrazol (S. 322) in [illegible] (M., [illegible], *B.* 33, 2618). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: [illegible]. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol und conc. Säuren sowie [illegible] Alkalien. [illegible] der Destillation mit Aetzbaryt [illegible] (S. 3[illegible]). — [illegible] $C_{11}H_9O_2N_2Cl$ + $3H_2O$. Nadeln aus heissem Wasser.

Jodmethylat [illegible] Nadeln (aus Alkohol unter Zusatz von Aether). Schmelzp.: 244° (M., [illegible], *B.* 33, [illegible]). Löslich in Wasser [illegible] in Alkohol. Wird durch alkoholisches Kali oder durch Ag_2O in die [illegible]-Carbonsäure (S. 326) verwandelt.

Aethylester der 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol-Bz-p-Carbonsäure $C_{13}H_{13}O_2N_2Cl = C_4H_4ClN_2.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. [illegible] (M., [illegible], *B.* 33, [illegible]).

Chlorid $C_{11}H_8ON_2Cl_2 = C_4H_4ClN_2.C_6H_4.COCl$. Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: [illegible] (M., Sch., *B.* 33, [illegible]).

Anilid $C_{17}H_{14}ON_3Cl = C_4H_4ClN_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. Nadeln (aus Eisessig unter [illegible] von Wasser). Schmelzp.: [illegible] (M., [illegible], *B.* 33, [illegible]).

1-Phenyl-3-Methyl-4,5-Dichlorpyrazol [illegible] *B.* [illegible]ch Einleiten von Chlor in 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol [illegible]

phenyl-3-Methyl-4,5-Dichlorpyrazol (s. u.) (M., P., *B.* **32**, 2410). Durch Einwirkung […] PCl_5 auf 3-Methyl-1-Phenyl-4-Benzoyl-5-Chlorpyrazol (M., BREDER, *B.* **36**, […] *Darst.* Durch 4-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen 1-Phenyl-3-Methyl-5-C[…] pyrazol und PCl_5 auf 120° (M., P.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 56°. Lös[…] conc. Salzsäure.

1-p-Chlorphenyl-3-Methyl-4,5-Dichlorpyrazol $C_{10}H_7N_2Cl_3$ = $C_4H_2Cl_2N_2.C_6H_4$[…] *B.* Durch längeres Einleiten von trockenem Chlor in 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpy[…] (S. 318) (M., P., *B.* **32**, 2411). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 130°. Lös[…] conc. Salzsäure.

1-p-Bromphenyl-3-Methyl-4,5-Dichlorpyrazol $C_{10}H_7N_2Cl_2Br$ = $C_4H_2Cl_2$[…] C_6H_4Br. *B.* Beim Erhitzen des 1-p-Bromphenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazols (S. 318) […] PCl_5 (M., SCH., *B.* **33**, 2612). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 134,5°.

Jodmethylat $C_{11}H_{10}N_2Cl_2BrJ$ = $C_{10}H_7N_2Cl_2Br.CH_3J$. Krystalle. Schmelzp.: […] (unter Zersetzung) (M., SCH., *B.* **33**, 2612).

1-Phenyl-3-Methyl-4-Brompyrazol $C_{10}H_9N_2Br$ = $C_6H_5.N<\begin{matrix}N=C.CH_3\\ CH:CBr\end{matrix}$. *B.* B[…] Versetzen des in Eisessig gelösten 1-Phenyl-3-Methylpyrazols (S. 317) mit in Eis[…] gelöstem Brom (M., BEHN, *B.* **33**, 2606). — Kp: 311—313°. D°: 1,4575. L[…] bei weiterer Bromirung das 1-Phenyl-3-Methyl-4,5-Dibrompyrazol vom Schmelzp.: […] (s. u.).

1-p-Bromphenyl-3-Methyl-4-Brompyrazol $C_{10}H_8N_2Br_2$ = $C_4H_4BrN_2.C_6H_4Br$[…] Bei der Einwirkung von Brom auf das 1-Bromphenyl-3-Methylpyrazol (S. 317—31[…] SCH., *B.* **33**, 2614). — Schmelzp.: 95°. Liefert beim weiteren Bromiren das 1-Bromp[…] 3-Methyl-4,5-Dibrompyrazol (s. u.).

1-Phenyl-3-Methyl-5-Brompyrazol $C_{10}H_9N_2Br$ = $C_6H_5.N<\begin{matrix}N-C.CH_3\\ CBr:CH\end{matrix}$. *B.* […] dem 1-Phenyl-3-Methylpyrazolon(5) (1 Mol.) (S. 323) durch Erhitzen entweder mit PO[…] ($1^1/_2$ Mol.) 12 Stunden auf 125° oder mit PBr_3 10 Stunden auf 140—150° (M., B[…] *B.* **33**, 2603). Aus dem entsprechenden Phenylmethylchlorpyrazol (S. 318) durch 10-[…] Erhitzen mit überschüssigem C_2H_5Br auf 150° (M., B.). — Farbloses Oel. Kp_{20}: […] Kp: 287°. D°: 1,4409. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Chlormethylat $C_{11}H_{12}N_2ClBr$ = $C_{10}H_9N_2Br.CH_3Cl$. *B.* Aus dem entsprechen[…] Jodmethylat (s. u.) mittels Chlorsilbers (M., BEHN, *B.* **33**, 2605). — Hygroskopische f[…] lose Nadeln. Schmelzp.: ca. 214°.

Brommethylat $C_{11}H_{12}N_2Br_2$ = $C_{10}H_9N_2Br.CH_3Br$. *B.* Beim Erhitzen des Phe[…] methylbrompyrazols (s. o.) mit überschüssigem CH_3Br auf 100—110° oder bei der […] wirkung von $POBr_3$ auf Antipyrin (S. 324) (M., BEHN, *B.* **33**, 2604). — Weisse Na[…] Schmelzp.: 218° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Dibro[…] $C_{11}H_{12}N_2Br_4$. Orangegelbe Krystalle. Schmelzp.: 146°.

Jodmethylat $C_{11}H_{12}N_2BrJ$ = $C_{10}H_9N_2Br.CH_3J$. *B.* Beim Erhitzen des 1-Phe[…] 3-Methyl-5-Brompyrazols (s. o.) mit überschüssigem CH_3J auf 100° (M., BEHN, *B.* […] 2604). — Nadeln. Schmelzp.: 233°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Perjo[…] $C_{11}H_{12}N_2BrJ_3$. Schwarze Schuppen. Schmelzp.: 57°.

1-p-Bromphenyl-3-Methyl-5-Brompyrazol $C_{10}H_8N_2Br_2$ = $C_4H_4BrN_2.C_6H_4Br$. […] Durch 12-stdg. Erhitzen der 1-p-Bromphenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazols (S. 318) mit […] zehnfachen Menge C_2H_5Br auf 180—200° (M., SCH., *B.* **33**, 2611). — Weisse Nädelchen […] Alkohol. Schmelzp.: 87—88°. Wird durch Zink und HCl leicht zum Bromphenylme[…] pyrazol (S. 317—318) reducirt.

Jodmethylat $C_{11}H_{11}N_2Br_2J$ = $C_{10}H_8N_2Br_2.CH_3J$. Nadeln. Schmelzp.: 259° (M., S[…] *B.* **33**, 2611).

1-Nitrophenyl-3-Methyl-5-Brompyrazol $C_{10}H_8O_2N_3Br$ = $C_4H_4BrN_2.C_6H_4.$[…] Nadeln. Schmelzp.: 104,5°. Löslich in HCl (M., BEHN, *B.* **33**, 2605).

1-Dinitrophenyl-3-Methyl-5-Brompyrazol $C_{10}H_7O_4N_4Br$ = $C_4H_4BrN_2.C_6H_3$(NO[…] Weissgelbe Nadeln. Schmelzp.: 185,5°. Unlöslich in Salzsäure (M., BEHN, *B.* **33**, 2[…]

1-Phenyl-3-Methyl-4,5-Dibrompyrazol $C_{10}H_8N_2Br_2$ = $C_6H_5.N<\begin{matrix}N-C.CH_3\\ CBr:CBr\end{matrix}$. Durch Bromiren des in Aether gelösten 1-Phenyl-3-Methyl-5-Brompyrazols (s. o.) […] BEHN, *B.* **33**, 2604). — Weisse Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 92°.

1-p-Bromphenyl-3-Methyl-4,5-Dibrompyrazol $C_{10}H_7N_2Br_3$ = $C_4H_3Br_2N_2.C_6H$[…] *B.* Beim Bromiren von 1-p-Bromphenyl-3-Methyl-5-Brompyrazol (s. o.) und […] 1-p-Bromphenyl-3-Methyl-4-Brompyrazol (s. o.) (M., SCH., *B.* **33**, 2612, 2614). — Schm[…] punkt: 150—151°.

…ierung,

phenyl-3-Methyl-4,5-Dichlorpyrazol (s. u.) (M., P., *B.* **32**, 2410). Durch Einwirkung … PCl_5 auf 3-Methyl-1-Phenyl-4-Benzoyl-5-Chlorpyrazol (M., BENDER, *B.* **36**, 524 … *Darst.* Durch 4-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen 1-Phenyl-3-Methyl-5-… pyrazol und PCl_5 auf 120° (M., P.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 56°. Lösl… conc. Salzsäure.

1-p-Chlorphenyl-3-Methyl-4,5-Dichlorpyrazol $C_{10}H_7N_2Cl_3 = C_6H_4Cl_1N_2$ … *B.* Durch längeres Einleiten von trockenem Chlor in 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chl… (S. 318) (M., P., *B.* **32**, 2411). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 130°. … conc. Salzsäure.

1-p-Bromphenyl-3-Methyl-4,5-Dichlorpyrazol $C_{10}H_7N_2Cl_2Br$ = … C_6H_4Br. *B.* Beim Erhitzen des 1-p-Bromphenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazols … PCl_5 (M., SCH., *B.* **33**, 2612). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 134,5…

Jodmethylat $C_{11}H_{10}N_2Cl_2BrJ = C_{10}H_7N_2Cl_2Br.CH_3J$. Krystalle. Sch… (unter Zersetzung) (M., SCH., *B.* **33**, 2612).

1-Phenyl-3-Methyl-4-Brompyrazol $C_{10}H_9N_2Br = C_6H_5.N<\begin{matrix}N=C…\\CH…\end{matrix}$

Versetzen des in Eisessig gelösten 1-Phenyl-3-Methylpyrazols (S. 317 … gelöstem Brom (M., BEHN, *B.* **33**, 2606). — Kp: 311—313°. D… bei weiterer Bromirung das 1-Phenyl-3-Methyl-4,5-Dibrompyrazol … (s. u.).

1-p-Bromphenyl-3-Methyl-4-Brompyrazol $C_{10}H_8N_2Br_2$ = C… Bei der Einwirkung von Brom auf das 1-Bromphenyl-3-Methylpyra… SCH., *B.* **33**, 2614). — Schmelzp.: 98°. Liefert beim weiteren Bromi… 3-Methyl-4,5-Dibrompyrazol (s. u.).

1-Phenyl-3-Methyl-5-Brompyrazol $C_{10}H_9N_2Br = C_6H_5.N<$ …

dem 1-Phenyl-3-Methylpyrazolon(5) (1 Mol.) (S. 323) durch Erhi… (1½ Mol.) 12 Stunden auf 125° oder mit PBr_3 10 Stunden … *B.* **33**, 2603). Aus dem entsprechenden Phenylmethylchlorpyra… Erhitzen mit überschüssigem C_2H_5Br auf 150° (M., B.). — F… Kp: 287°. D^6: 1,4408. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Chlormethylat $C_{11}H_{12}N_2ClBr = C_{10}H_9N_2Br.CH_3Cl$. … Jodmethylat (s. u.) mittels Chlorsilbers (M., BEHN, *B.* **33**, … lose Nadeln. Schmelzp.: ca. 214°.

Brommethylat $C_{11}H_{12}N_2Br_2 = C_{10}H_9N_2Br.CH_3Br$. … methylbrompyrazols (s. o.) mit überschüssigem CH_3Br … wirkung von $POBr_3$ auf Antipyrin (S. 324) (M., BEHN. … Schmelzp.: 218° (unter Zersetzung). Leicht löslich in W… $C_{11}H_{12}N_2Br_4$. Orangegelbe Krystalle. Schmelzp.: 14…

Jodmethylat $C_{11}H_{12}N_2BrJ = C_{10}H_9N_2Br.CH_3J$ … 3-Methyl-5-Brompyrazols (s. o.) mit überschüssigem … 2604). — Nadeln. Schmelzp.: 233°. Schwer lösl… $C_{11}H_{12}N_2BrJ_3$. Schwarze Schuppen. Schmelzp.: …

1-p-Bromphenyl-3-Methyl-5-Brompyrazol … Durch 12-stdg. Erhitzen der 1-p-Bromphenyl-3-M… zehnfachen Menge C_2H_5Br auf 180—200° (M., Sch… Alkohol. Schmelzp.: 87—88°. Wird durch Zink … pyrazol (S. 317—318) reducirt.

Jodmethylat $C_{11}H_{11}N_2Br_2J = C_{10}H_8N_2Br_2$… *B.* **33**, 2611).

1-Nitrophenyl-3-Methyl-5-Brompy… Nadeln. Schmelzp.: 104,5°. Löslich in H…

1-Dinitrophenyl-3-Methyl-5-Brompy… Weissgelbe Nadeln. Schmelzp.: 185,5°. U…

1-Phenyl-3-Methyl-4,5-Dibrompyra…

Durch Bromiren des in Aether gelösten … BEHN, *B.* **33**, 2604). — Weisse Blätt…

1-p-Bromphenyl-3-Methyl-4,5-Di… *B.* Beim Bromiren von 1-p-Bromp… 1-p-Bromphenyl-3-Methyl-4-Brompyrazol … punkt: 150—151°.

ERGÄNZUNGSBÄNDE

ZUR DRITTEN AUFLAGE DES

HANDBUCHS

DER

RGANISCHEN CHEMIE

VON

F. BEILSTEIN.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT,

REDIGIRT VON

PAUL JACOBSON.

ZWEIUNDFÜNFZIGSTE LIEFERUNG

(ERGÄNZUNGSBAND IV, LIEFERUNG 6).

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

COMMISSIONSVERLAG VON LEOPOLD VOSS IN HAMBURG.

1905.

Verzeichniss der vorkommenden Abkürzungen.

1. Abkürzungen der Litteratur-Quellen.

A. = LIEBIG's Annalen der Chemie.
A. ch. = Annales de chimie et de physique.
Am. = American chemical Journal.
Am. Soc. = Journal of the american chem. Society.
A. Pth. = Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie.
Ar. = Archiv der Pharmacie.
B. = Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
B. Ph. P. = Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie.
Bl. = Bulletin de la société chimique de Paris.
C. = Chemisches Centralblatt.
C. r. = Comptes rendus de l'Académie des sciences.
Ch. I. = Chemische Industrie.
Ch. Z. = Chemiker Zeitung.
Chem. N. = Chemical News.
D. = DINGLER's polytechnisches Journal
D.R.P. = Patentschrift des Deutschen Reiches
El. Ch. Z. = Elektrochemische Zeitschrift.
Fr. = (FRESENIUS') Zeitschrift für analytische Chemie.
Frdl. = FRIEDLAENDER'S Fortschritte der Theerfarbenfabrikation (Berlin, Springer).
G. = Gazzetta chimica italiana.
H. = (HOPPE-SEYLER's) Zeitschri[ft für] physiologische Chemie.
J. = Jahresbericht der Chemie.
J. pr. = Journal für praktische Chem[ie].
J. Th. = Jahresbericht der Thierchem[ie].
L. V. St. = Landwirthschaftliche Versuch[s]stationen.
M. = Monatshefte für Chemie.
P. C. H. = Pharmaceutische Centralhalle.
P. Ch. S. = Proceedings of the chemical S[ociety].
Ph. Ch. = Zeitschrift für physikalische C[hemie].
R. = Recueil des travaux chimiq[ues des] Pays-Bas.
R. A. L. = Atti della reale Accademia dei [Lincei] (Rendiconti).
Soc. = Journal of the chemical so[ciety of] London.
W. = WIEDEMANN's Annalen der P[hysik].
Z. = Zeitschrift für Chemie.
Z. a. Ch. = Zeitschrift für anorganische C[hemie].
Z. Ang. = Zeitschrift für angewandte Ch[emie].
Z. B. = Zeitschrift für Biologie.
Z. El. Ch. = Zeitschrift für Elektrochemie.
Z. Kr. = Zeitschrift für Krystallograph[ie].
Ж. = Journal der russischen che[mischen] Gesellschaft.

2. Fernere Abkürzungen.

a. = unsymmetrisch
B. = Bildung.
conc. = concentrirt.
corr. = corrigirt.
D. = Dichte
D^{16} = Dichte bei 16°.
D^{16}_{4} = Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser v. 4°
Darst. = Darstellung.
Hptw. = Hauptwerk (3. Aufl. v. BEILSTEIN's Handb. der organ. Chemie).
i. D. = im Dampf.
K = Elektrolytische Dissociationsconstante.
Kp = Siedepunkt.
Kp_{740} = Siedepunkt unter einem Drucke von 740 mm.
n (in Verbindung mit Namen) = normal.
n (in Verbindung mit Zahlen) = Brechungscoëfficient.
% = Procent
%*ig* = procentig.
rac. = racemisch.
s. = symmetrisch
s. o. = siehe oben.
s. u. = siehe unten.
Schmelzp. = Schmelzpunkt
Spl. = Supplement ([Ergän]zungsband).
V. = Vorkommen
v. = benachbart
verd. = verdünnt.
m = meta.
o = ortho.
p = para.

Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk

(BEILSTEIN's Handbuch der organischen Chemie. III. Auflage.)

1. Ein „*Stern*" * vor dem Namen der Verbindung (im Ergänzungsband) bedeut[et, dass] die Verbindung schon im Hauptwerk an der entsprechenden Stelle beschrieben ist.

2. Die in *Klammern gesetzten, cursiv gedruckten Zahlen* hinter den mit * bezeic[hneten] Verbindungen im Ergänzungsbande geben die Seite an, auf welcher die gleiche Verbind[ung im] entsprechenden Bande des Hauptwerks zu finden ist.

3. Findet man im Texte eine *geschweifte Klammer:* {..}, so bedeutet dies, dass [die auf] die Klammer sich unmittelbar anschliessenden Angaben nur Ergänzungen zu denjenigen des Hauptwerkes sind, welche durch die innerhalb der Klammer aufgeführten Suchwo[rte ge]zeichnet sind.

4. In den *Seitenüberschriften* findet man in fetter Cursivschrift innerhalb gesch[weifter] Klammern diejenigen Seiten des Hauptwerkes angegeben, zu welchen die auf der betre[ffenden] Seite des Ergänzungsbandes befindlichen Ergänzungen gehören.

5. *Berichtigungen zum Hauptwerk* sind in Cursiv-Schrift gesetzt.

-3-Methyl-4-Brom-5-Chlorpyrazol $C_{10}H_8N_2ClBr = C_6H_5.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N-C.CH_3}{CCl:CBr}$.
ehandeln seines Perbromids (s. u.) mit heisser Natronlauge (M., P., *B.* **32**,
deln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 56°. Löslich in conc. Salz-
erbromid $C_{10}H_8N_2ClBr.Br_2$. *B.* Durch Zufügen von Brom zur petrol-
ösung des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazols (S. 318) (M., P.). Gelbes Pulver.
9°. In heissem Alkohol nicht ganz unzersetzt löslich.
hylat $C_{11}H_{11}N_2ClBrJ = C_{10}H_8ClBrN_2.CH_3J$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-Methyl-
hlorpyrazol (s. o.) und CH_3J in methylalkoholischer Lösung bei 90—100°
ALD, *A.* **320**, 24). — Weisse Blättchen (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.:
g löslich in Wasser, leichter in Alkohol.
omphenyl-3-Methyl-4-Brom-5-Chlorpyrazol $C_{10}H_7N_2ClBr_2 = C_4H_2ClBrN_2$.
Man versetzt eine Lösung des 1-p-Bromphenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazols (S. 318)
äther mit Brom, schüttelt mit Natronlauge bis zur Entfärbung und ver-
Petroleumäther (M., SCH., *B.* **33**, 2612). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol).
43°.
phenyl-3-Methyl-4-Brom-5-Chlorpyrazol $C_{10}H_7O_2N_3ClBr = C_4H_2ClBrN_2$.
a) o-Nitroverbindung. *B.* Beim Bromiren des in Aether gelösten 1-o-Nitro-
thyl-5-Chlorpyrazols (S. 318—319) (M., BEHN, *B.* **33**, 2600). — Weisse Nadeln.
23°.
itroverbindung. *B.* Analog der o-Verbindung (s. o.) (M., BEHN, *B.* **33**,
eisse Nadeln. Schmelzp.: 170°.
troverbindung. *B.* Beim Bromiren des in Aether gelösten 1-p-Nitro-
thyl-5-Chlorpyrazols (S. 319) und beim Nitriren des 1-Phenyl-3-Methyl-4-Brom-
ols (s. o.) (M., BEHN, *B.* **33**, 2597). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelz-
6°.
yl-3-Methyl-4-Brom-5-Chlorpyrazol-Bz-Carbonsäure $C_{11}H_8O_2N_2ClBr =$
$C_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch Einwirkung von etwas überschüssigem Brom auf die
g der 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol-Bz-p-Carbonsäure (S. 319) (M., SC., *B.*
Durch Oxydation des in Eisessig gelösten 1-p-Tolyl-3-Methyl-4-Brom-5-Chlor-
322) mittels wässeriger Chromsäure (M., SC.). — Farblose Nadeln. Schmelz-
(unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol und heissem Eisessig.

yl-3-Methyl-5-Jodpyrazol $C_{10}H_9N_2J = C_6H_5.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N=C.CH_3}{CJ:CH}$. *B.* Aus
räthylat (s. u.) durch Destillation im luftverdünnten Raume (M., VOSS, GRETA,
). — Oel. Im Vacuum destillirbar.

räthylat $C_{10}H_9N_2J.C_2H_5Cl = C_6H_5.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_2H_5)(Cl):C.CH_3}{CJ \text{———} CH}$. *B.* Durch Dige-
Jodäthylats (s. u.) mit Wasser und Silberchlorid (M., P., **32**, 2409). — Schmelz-
(unter Zersetzung).
äthylat $C_{12}H_{14}N_2J_2 = C_{10}H_9JN_2.C_2H_5J$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von
Methyl-5-Chlorpyrazol (S. 318) mit C_2H_5J auf 150° (M., P., *B.* **32**, 2408). —
Wasser. Schmelzp.: 240° (unter Zersetzung). Mässig löslich in heissem Wasser
l.
thylat des 1-p-Nitrophenyl-3-Methyl-5-Jodpyrazols $C_{11}H_{11}O_2N_3J_2 =$
$N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)(J):C.CH_3}{CJ \text{———} CH}$. *B.* Beim 6-stdg. Erhitzen des 1-p-Nitrophenyl-3-Methyl-
zols (S. 319) mit viel überschüssigem CH_3J auf 125° (M., BEHN, *B.* **33**, 2600).
Blättchen. Schmelzp.: 229° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in Wasser
l, löslich in Chloroform.
thylat des 1-Phenyl-3-Methyl-4-Jod-5-Chlorpyrazols $C_{11}H_{11}N_2ClJ_2 =$
$\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)(J):C.CH_3}{Cl \text{———} CJ}$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen des 1-Phenyl-3-Methyl-4,5-Dichlor-
319—320) mit CH_3J auf 100—120° (M., P., *B.* **32**, 2411). — Nadeln aus Wasser.
229° (unter Zersetzung).

olyl-3-Methylpyrazol $C_{11}H_{12}N_2 = C_7H_7.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N-C.CH_3}{CH:CH}$. *B.* Bei der Re-
1-p-Tolyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazols (S. 322) mit der gleichen Menge amorphen
und der vierfachen Menge Jodwasserstoffsäure bei 170—180° (M., SC., *B.* **33**,
ättchen. Schmelzp.: 50°.

1-p-Tolyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol $C_{11}H_{11}N_2Cl = C_7H_7.N\langle{}^{N = C.CH_3}_{CCl:CH}$. *B.* wie die entsprechende Phenylverbindung (S. 318) (M., Sv., *B.* **33**, 2615). — masse. Schmelzp.: 30°. Kp_{12}: 148°. Kp_{16}: 172°. Kp: 274°. Von eigenthümlichem HJ reducirt zum p-Tolylmethylpyrazol (S. 321). CrO_3 in Eisessig oxydirt zu 1-3-Methyl-5-Chlorpyrazol-Bz-p-Carbonsäure (S. 319). — $(C_{11}H_{11}N_2Cl.HCl)_2PtCl_4$ + Orangefarbene nadelförmige Krystalle. Schmelzp.: 180°.

Chlormethylat $C_{12}H_{14}N_2Cl_2 + H_2O = C_{11}H_{11}N_2Cl.CH_3Cl + H_2O$. *B.* Aus pyrin (S. 328) und $POCl_3$ (M., Sv., *B.* **33**, 2616). — Sehr hygroskopische Kryst Alkohol und Aether). Schmelzp. (wasserfrei): 232°.

Brommethylat $C_{12}H_{14}N_2ClBr = C_{11}H_{11}N_2Cl.CH_3Br$. **Krystalle.** Schmelz Leicht löslich in Wasser (M., Sv., *B.* **33**, 2616).

Jodmethylat $C_{12}H_{14}N_2ClJ = C_{11}H_{11}N_2Cl.CH_3J$. Nadeln. Schmelzp.: 245° (*B.* **33**, 2616). Liefert mit Ag_2O oder alkoholischem Kali p-Tolypyrin (S. 328).

1-Nitro-p-tolyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol $C_{11}H_{10}O_2N_3Cl = C_4H_4ClN_2.C_7$ Nadeln. Schmelzp.: 81° (M., Sv., *B.* **33**, 2617).

1-Dinitro-p-tolyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol $C_{11}H_9O_4N_4Cl = C_4H_4ClN_2.C_7H$ Schmelzp.: 167° (M., Sv., *B.* **33**, 2617).

1-p-Tolyl-3-Methyl-4,5-Dichlorpyrazol $C_{11}H_{10}N_2Cl_2 = C_7H_7.N\langle{}^{N = C.C}_{CCl:CCl}$ Aus dem 5-Chlorderivat (s. o.) durch Chlorirung (M., Sv., *B.* **33**, 2617). — Nadeln. punkt: 57°.

1-p-Tolyl-3-Methyl-4-Brom-5-Chlorpyrazol $C_{11}H_{10}N_2ClBr = C_7H_7.N\langle{}^{N}_{CCl}$ *B.* Durch Einwirkung von Brom auf das 1-p-Tolyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol (s. Sv., *B.* **33**, 2617). — Nadeln von esterartigem Geruch. Schmelzp.: 66°.

1-Nitro-p-tolyl-3-Methyl-4-Brom-5-Chlorpyrazol $C_{11}H_9O_2N_3ClBr = C_4H$ $C_7H_6.NO_2$. *B.* Beim Bromiren des 1-Nitro-p-tolyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazols (s. o. beim Nitriren des 1-p-Tolyl-3-Methyl-4-Brom-5-Chlorpyrazols (s. o.) (M., Sv., *B.* 3 — Schmelzp.: 136°.

Jodäthylat des 1-Tolyl-3-Methyl-5-Jodpyrazols $C_{13}H_{16}N_2J_2 = C_7H_7.N\langle{}^{N(C_2H_5)(J):C.CH_3}_{CJ \quad\quad CH}$. *B.* Beim 5—6-stdg. Erhitzen von 1-p-Tolyl-3-Methyl pyrazol (s. o.) mit überschüssigem C_2H_5J im Einschmelzrohre auf 150° (M., Sv. 2616). — Farblose Nädelchen. Schmelzp.: 231°.

***Verbindungen** $C_4H_6ON_2$ (*S. 506—507*). a) ***3-Methylpyrazolon(5)** $NH\langle{}^{N}_{CO}$ (*S. 506*). *B.* Bei der Einwirkung von Hydrazin auf O-Butyrylacetylessigsäure ester neben Butyrylhydrazid (Bongert, *C. r.* **132**, 975).

***4-Isonitroso-3-Methylpyrazolon** $C_4H_5O_2N_3 = NH\langle{}^{N = C.CH_3}_{CO.C:N.OH}$ (*S. 50* *B.* Aus Nitrosoantipyrin (S. 327) durch Einwirkung von Hydrazinhydrat (Knorr, 66). — Schmelzp.: 230° (unter Zersetzung). Reagirt sauer. Elektrische Leitfähig freien Verbindung und Hydrolyse des Natriumsalzes: Hantzsch, Barth, *B.* **35**, 2

***Verbindungen** $C_{10}H_{10}ON_2$ (*S. 507—511*). a) ***1-Phenyl-3-M 5-Oxypyrazol** $C_6H_5.N\langle{}^{N \quad C.CH_3}_{C(OH):CH}$ (*S. 507*). ***Methyläther** $C_{11}H_{12}ON_2$ = $N\langle{}^{N \quad C.CH_3}_{C(O.CH_3):CH}$ (*S. 507*). Lagert sich beim Erhitzen auf 250° in 1-Phenyl- methylpyrazolon(5) (S. 324) um (Stolz, D.R.P. 95643; *C.* **1898** I, 812).

Oxäthyläther, 1-Phenyl-3-Methyl-5-Oxäthoxypyrazol $C_6H_5.N\langle{}^{N \quad C.CH_3}_{C(O.CH_2.CH_2.OH):CH}$ *und Derivate s. Hptw. Bd. IV, S. 513—514* *Bd. IV, S. 329.*

1-(p-)Aminophenyl-3-Methyl-5-Aethoxypyrazol $C_{12}H_{15}ON_3$ = NH $N\langle{}^{N \quad C.CH_3}_{C(O.C_2H_5):CH}$. Täfelchen. Schmelzp.: 94°. Löslich in Aether (Höchster D.R.P. 97011; *C.* **1898** II, 238).

O-Acylderivate von 3-Methyl-5-Oxypyrazolon *s. Hptw. Bd. IV, S. 511—512 u. Spl. Bd. IV, S. 328—329.*

b) *1-Phenyl-3-Methylpyrazolon(5) $C_6H_5.N<\begin{matrix}N=C.CH_3\\CO.CH_2\end{matrix} = C_6H_5.N<\begin{matrix}NH.C.CH_3\\CO.CH\end{matrix}$ (desmotrope Formen von a, vgl. S. 322) (*S. 507—511*). Seine Säurederivate entsprechen der Constitution: $C_6H_5.N<\begin{matrix}N \text{———} C.CH_3\\C(O.Ac):CH\end{matrix}$ (St., *J. pr.* [2] **55**, 145). {*B.* .... Phenylhydrazin .... Acetessigsäureäthylester .... (Knorr, *B.* **16**, 2597; *A.* **238**, 147}; D.R.P. 26429; *Frdl.* I, 208). Neben anderen Producten durch Condensation von Acetessigester mit acylirten Phenylhydrazinen bei Gegenwart von PCl_3 oder $POCl_3$ (St., *J. pr.* [2] **55**, 164, 166). Aus 1-Phenylpyrazolon(5)-Essigsäure(3) (S. 350) durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt (v. Pechmann, *A.* **261**, 172; H. F., D.R.P. 32277; *Frdl.* I, 213). Durch längeres Erwärmen von Tetrolsäure (Spl. Bd. I, S. 208), deren Estern oder Natriumsalz mit Phenylhydrazin auf 125° (Krauth, D.R.P. 77174; *Frdl.* IV, 1198). Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf O-Butyrylacetylessigsäuremethylester, neben Butyrylphenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 666) (Bongert, *C. r.* **132**, 974). — Liefert beim Erhitzen mit $POCl_3$ auf 150° 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol (S. 318) (Michaelis, Röhmer, *B.* **31**, 2908). Condensirt sich mit Nitrosodimethylanilin in Gegenwart von Soda zum Dimethylaminoanil des 1-Phenyl-3-Methylpyrazolon(5)-Ketons(4) (Spl. zu Bd. IV, S. 598) (F. Sachs, Barschall, *B.* **35**, 1438). Condensation mit Oxyaldehyden und deren Aethern: Tambor, *B.* **33**, 864. Kuppelt mit diazotirtem Primulin (vgl. Spl. Bd. II, S. 262, 484) zu einem substantiven Azofarbstoff (H. F., D.R.P. 117575; *C.* **1901** I, 486). Verwendung zur Darstellung von Beizfarbstoffen durch Combination mit Diazoverbindungen: H. F., D.R.P. 134162; *C.* **1902** II, 918. Giebt nicht wie Antipyrin (S. 324—325) Verbindungen mit Phenolen und Oxysäuren (Patein, *C. r.* **124**, 234).

S. 507, Z. 10 v. u. statt: „Phenylmethylpyrazolindon" lies: „Phenylmethylpyrazolidon".

Der Artikel „Verbindung $C_{10}H_{10}ON_2$" (*Hptw. Bd. IV, S. 508, Z. 26—30 v. o.*) *ist zu streichen.*

1-p-Bromphenyl-3-Methylpyrazolon(5) $C_{10}H_9ON_2Br = Br.C_6H_4.N<\begin{matrix}N=C.CH_3\\CO.CH_2\end{matrix}$. *B.* Beim 3–4-stdg. Erhitzen einer Lösung von 10 g p-Bromphenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 655) und 7 g Acetessigester in 50%iger Essigsäure am Rückflusskühler (M., Schwabe, *B.* **33**, 2607). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 175°. Sehr wenig löslich in Alkohol und heissem Eisessig.

1-Nitrophenyl-3-Methylpyrazolon(5) $C_{10}H_9O_3N_3 = NO_2.C_6H_4.N<\begin{matrix}N=C(CH_3)\\CO.CH_2\end{matrix}$.

a) o-Nitroverbindung. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. o-Nitrophenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 656) mit 1 Mol.-Gew. Acetessigester im Wasserbade (M., Behn, *B.* **33**, 2599). — Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 51°.

b) m-Nitroverbindung. *B.* Aus Acetessigester-m-Nitrophenylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 690, Z. 6 v. u.) beim Erhitzen auf 140—150° (M., B., *B.* **33**, 2598; vgl. auch Rotot, *Bl.* [3] **21**, 596). — Gelbes Pulver. Schmelzp.: 185°. Fast unlöslich in Wasser und Aether, sehr wenig löslich in Alkohol, löslich in Eisessig und in wässerigem Alkali.

c) p-Nitroverbindung. *B.* Durch Nitriren von in conc. Schwefelsäure gelöstem 1-Phenyl-3-Methylpyrazolon(5) (s. o.) mit Salpeterschwefelsäure (H. F., D.R.P. 61794; *Frdl.* III, 926). — Gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: ca. 218° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Soda.

1-p-Aminophenyl-3-Methylpyrazolon(5) $C_{10}H_{11}ON_3 = NH_2.C_6H_4.N<\begin{matrix}N=C.CH_3\\CO.CH_2\end{matrix}$. *B.* Durch Reduction von 1-p-Nitrophenyl-3-Methylpyrazolon(5) (s. o.) mit Sn + HCl (H. F., D.R.P., 61794; *Frdl.* III, 926). — Schmelzp.: 161°. Löslich in Wasser. Liefert durch Methylirung p-Dimethylaminoantipyrin (S. 326) (H. F., D.R.P., 97011; *C.* **1898** II, 238). Giebt, als Chlorhydrat mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gekocht, ein Diacetylderivat $C_{14}H_{15}O_3N_3$ vom Schmelzp.: 220°. — $C_{10}H_{11}ON_3.HCl$. Nadeln.

1-p-Acetylaminophenyl-3-Methylpyrazolon(5) $C_{12}H_{13}O_2N_3 = C_4H_5ON_2.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. *B.* Aus Acetyl-p-Aminophenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 1126) und Acetessigester (H. F., D.R.P. 92990; *Frdl.* IV, 1198). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 197°. Schwer löslich in kaltem Wasser. Giebt mit salpetriger Säure eine rothe Isonitrosoverbindung.

[illegible]-3-Methylpyrazolon(5) *und* **Derivate** *s. Hptw. Bd. IV, S. 514* [illegible]

[illegible]-3-Methyl-4-Isonitrosopyrazolon(5) $C_{10}H_9O_2N_3 = C_6H_5.N<^{N—C.CH_3}_{CO\ C:NOH}$

[illegible] aus dem Nitrosoderivat des Cyanacetonphenylhydrazons (Hptw. Bd. [illegible]) [illegible] Salzsäure bei 120° (WALTHER, *J. pr.* [2] **55**, 141). Beim [illegible] 3-Methyl-5-Imidpyrazolon (Hptw. Bd. IV, S. 767) mit salpetriger [illegible] [2] 55, 144). — Reagirt sauer. Elektrische Leitfähigkeit der [illegible] [illegible]lyse des Natriumsalzes: HANTZSCH, BARTH, *B.* **35**, 222.

[illegible]phenyl-3-Methyl-4-Isonitrosopyrazolon(5) $C_{10}H_8O_2N_3Br = BrC_6H_4$ [illegible]

[illegible] *B.* Aus 1-p-Bromphenyl-3-Methylpyrazolon(5) (S. 323) durch salpetrige [illegible] MÜLLER, *A.* **328**, 76). Aus dem p-Bromphenylhydrazon des Isonitroso[illegible]-Methylphenylhydrazids (Spl. zu Bd. IV, S. 707) beim Kochen mit [illegible] Natronlauge (KN., MÜ.). — Orangegelbe Prismen (aus verdünnter Essigsäure) [illegible]

[illegible]Nitrophenyl-3-Methyl-4-Nitropyrazolon(5), Pikrolonsäure $C_{10}H_8O_5N_4 =$ [illegible] $N<^{N — C.CH_3}_{C(OH):C.NO_2} = NO_2.C_6H_4.N<^{N=C.CH_3}_{CO.CH.NO_2}$. Zur Bezeichnung vgl. KN., [illegible]

[illegible] *B.* Durch Nitriren von 1-Phenyl-3-Methylpyrazolon(5) (S. 323) (BERTRAM, Dissert., Jena 1892). — Kann — ähnlich der Pikrinsäure — zur Charakterisirung von Basen [illegible] sie häufig schwer lösliche, gut krystallisirende Salze bildet, dienen. — Hydrazin[illegible]at $N_2H_4.C_{10}H_8O_5N_4$. *B.* Aus Pikrolonsäure und der durch Condensation [illegible]acetonylaceton mit Hydrazinhydrat erhaltenen Verbindung $C_{12}H_{24}N_6$ (GRAY, *Soc.* **79**, [illegible]) [illegible] aus Alkohol, welche sich bei 262° zersetzen. Schwer löslich in Alkohol [illegible] Wasser. — Pikrolonate der organischen Basen *s. bei den einzelnen Basen.*

Phenylmethylpyrazolonsulfonsäure *und Derivate s. Hptw. Bd. IV, S. 736.*

*1-Phenyl-2,3-Dimethylpyrazolon(5), Antipyrin $C_{11}H_{12}ON_2 =$ $C_6H_5.N<^{N(CH_3).C(CH_3)}_{CO——CH}$ (*S. 509—510*). Constitution: $C_6H_5.N$ [ring: $N(CH_3)=C.CH_3$, O, $C=CH$] (1-Phenyl-[illegible] Dimethyl-2,5-Endooxypyrazol)? (M., *A.* **320**, 45; M., PASTERNACK, *B.* **32**, 2399 [illegible] dagegen KN., *A.* **328**, 78). {*B.* Aus Phenylmethylpyrazolon, CH_3J und Holzgeist bei 120° ... (KNORR, *B.* **17**, 549, 2037}; D.R.P. 26429; *Frdl.* I, 20[illegible]. {Beim Erhitzen [illegible] Acetessigsäure Aethylester .... Methylphenylhydrazin .... (KNORR, *A.* **238**, [illegible] D.R.P. 40377; *Frdl.* I, 210). {.... Erhitzen von 1-Phenyl-3-Methyl-5-Aethoxypyrazol [illegible] [illegible] ... (STOLZ ...., KNORR ....}. H. F., D.R.P. 72824; *Frdl.* III, 930. Durch Erhitzen von β-Halogencrotonsäureestern mit a,b-Methylphenylhydrazin (Hptw. Bd. [illegible]) (H. F., D.R.P. 64444; *Frdl.* III, 928). Durch Umlagerung des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Oxypyrazol-Methyläthers bei 3-stdg. Erhitzen auf 250° (ST., *J. pr.* [2] **55**, 145; D.R.P. [illegible]; *C.* **1898** I, 812). Aus 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol-2-Chlormethylat (S. [illegible]) durch Einwirkung von alkoholischem Alkali (M., PAST., *B.* **32**, 2406; M., B., *B.* **33** [illegible]). Aus 1-Phenyl-3-Methylpyrazol-5-Oxyessigsäure bezw. deren Aethylester (Hptw. Bd. [illegible]) durch Erhitzen mit CH_3J + Methylalkohol und Erwärmen des Productes mit Natronlauge (H. F., 84142; *Frdl.* IV, 1192). — Krystallisationsgeschwindigkeit: [illegible] *Ph. Ch.* **27**, [illegible]. Liefert bei der Einwirkung von $POCl_3$ bei 150° vorwiegend 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol-2-Chlormethylat (S. 318), neben geringeren Mengen 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol (S. 318), bei 180—200° entsteht dagegen neben dem [illegible] 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol-4-Phosphinsäurechlorid (vgl. Spl. zu Bd. IV, S. [illegible]) (M., PAST., *B.* **32**, 2398). Verbindet sich mit Kohlenoxychlorid und dessen [illegible] zu einem krystallinischen Additionsproduct (BAYER & Co., D.R.P. [illegible]; *Frdl.* VI, 1161, 1164). Lässt sich mit primären aromatischen Aminen durch [illegible] [illegible] (BORNSTEIN, D.R.P. 113384; *C.* **1900** II, 654). Verbindet sich mit [illegible]estern zu salzartigen Verbindungen (S. 325) (EINHORN, D.R.P. [illegible]) [illegible] I, [illegible]. [illegible] sich im Thierkörper in eine Oxyantipyringlykuronsäure [illegible] LAWROW, *B.* **33**, 2344; *H.* **32**, 111).

S. 509, Z. 24 v. o. streiche: „KOH".

S. 509, Z. 13 u. 11 v. u. statt: „$C_{11}H_{11}JNO$" lies: „$C_{11}H_{11}JN_2$[illegible]".

*Quantitative Bestimmung (*S. 509*): BOUGAULT, *C.* **1898** I, [illegible]; **1900** I, [illegible].

und **Doppelsalze** (*S. 509—510*). — **Salzsaures Antipyrin** $C_{11}H_{13}ON_2Cl$. als 1-Phenyl-3-Methyl-5-Oxypyrazol-2-Chlormethylat $C_6H_5.N<\begin{matrix}N(CH_2Cl):C.CH_3 \\ C(OH) \quad CH\end{matrix}$: *B.* **32**, 2400. *B.* Durch Eindampfen der wässerigen Lösung des 1-Phenyl- -Chlorpyrazol-2-Methylhydroxyds (vgl. Antipyrinchlorid, S. 318) (M., PAST, *B.* **32**, dampft 80 g Antipyrin mit 50 ccm Alkohol und 20 ccm conc. Salzsäure auf rbade ein, behandelt den Rückstand mehrmals mit Alkohol und etwas Salzsäure iche Weise, wäscht ihn mit alkoholischem Aether und darauf mit Aether und ber H_2SO_4. Ziemlich dicke, sehr zerfliessliche Tafeln. Schmelzp.: 158—160°. löslich in Wasser, weniger in absolutem Alkohol, sehr wenig in Aether und Benzol. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer und lässt sich in Gegen- Phenolphtaleïn titriren (REYCHLER, *Bl.* [3] **27**, 612). — $C_{11}H_{12}ON_2.HCl + C_6H_6$. Umkrystallisiren des salzsauren Antipyrins (s. o.) aus einem siedenden Gemisch . Benzol mit 1 Thl. absolutem Alkohol (R.). Prismen. Sehr leicht löslich in eniger in Benzol und Aether (R.). — $(C_{11}H_{12}ON_2)_2.HCl.HgCl_2$. Rhombische Schmelzp.: 105—106°. Fast unlöslich in Aether und Benzol, schwer löslich in d Wasser, löslich in Chloroform (VILLE, ASTRE, *C. r.* **130**, 837). — $(C_{11}H_{12}ON_2)_2$. elles, orangegelbes Pulver. Leicht löslich in Wasser (SCHOYTEN, *C.* **1901** II, $(C_{11}H_{12}ON_2)_2.CuCl_2$. Rubinrothe Nadeln. Schmelzp.: 145° (SCH., *C.* **1899** II, 37). $ON_2)_2.HBr.HgBr_2$. Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 115—116°. Leicht löslich löslich in Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Aether (V., A., *C. r.* **130**, $(C_{11}H_{12}ON_2)_2.HJ.HgJ_2$. Rhombische Tafeln oder Blättchen. Schmelzp.: 119° bis A., *C. r.* **130**, 1257). — $C_{11}H_{12}ON_2.Hg_2(NO_3)_2$. Lebhaft roth gefärbtes Pulver. löslich in Wasser, schwer in Salpetersäure (MOULIN, *Bl.* [3] **29**, 202). — $Hg(NO_3)_2$. Gelbliches krystallinisches Pulver. Explodirt bei 205—210°. Schwer Wasser (Mo.). — $C_{11}H_{12}ON_2.Hg(NO_3)_2$. Weisse Nadeln (aus 60%igem Alkohol). lich in Wasser; löst sich in Schwefelsäure mit rother Farbe (Mo.). — **Neutrales saures Antipyrin** (vgl. Spl. Bd. I, S. 341). Schmelzp.: 98—100° (EBERT, *Z.* **25**, 44). — **Saures camphersaures Antipyrin.** Schmelzp.: 95—98° **Nitroprussidsalz des Antipyrins** (vgl. Spl. Bd. I, S. 797) $(C_{11}H_{12}ON_2)_2$. $)_5Fe.H_2O$. Hellbraun, amorph. Löslich in Wasser (SCH., *C.* **1901** II, 1362). **ocyanid** $(C_{11}H_{12}ON_2)_2H_4(CN)_6Fe$. Weiss. Leicht löslich in Wasser (SCH.). — **nid** $(C_{11}H_{12}ON_2)_2.H_3(CN)_6Fe$. Gelbe nadelförmige Krystalle. Leicht löslich in s.). — **Verbindungen von Antipyrin mit salicylsauren Salzen.** Zur vgl.: SCH., *C.* **1899** II, 38; **1901** II, 484; BOURGEOIS, *R.* **18**, 451. — $(C_{11}H_{12}ON_2)_2$ $H_5O_3)_2 + 2H_2O$. *B.* Man lässt die Mischung der wässerigen Lösungen der en über Schwefelsäure verdunsten (SCH., *C.* **1898** II, 888). Kügelchen aus latten aus Alkohol. Schmelzp.: 126—127°. — $(C_{11}H_{12}ON_2)_2 + Zn(C_7H_5O_3)_2$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich in heissem (SCH., *C.* **1898** II, 704). — $(C_{11}H_{12}ON_2)_2 + Cd(C_7H_5O_3)_2$. Nadeln. Schwer lös- asser, ziemlich in Benzol und Toluol (SCH.). — $C_{11}H_{12}ON_2 + Pb(C_7H_5O_3)_2$. esst eine essigsaure Lösung von Bleiacetat in ein Gemisch der Lösungen von ylat und Antipyrin, bis kein Niederschlag mehr fällt (SCH., *C.* **1898** II, 889). chmelzp.: 48—50°. Dissociirt leicht bei Gegenwart von Wasser in Salipyrin cylat. Schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Wasser, wenn frisch gefällt, ch in Alkohol und Aether. In Chloroformlösung scheint Dissociation einzutreten. $ON_2)_2 + Mn(C_7H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Tetragonale Nadeln. Schmelzp.: 113—114°. Lös- sser und Alkohol (SCH.). — $(C_{11}H_{12}ON_2)_3 + Fe(C_7H_5O_3)_3$. Schmelzp.: 70—73° 98 I, 456). — $(C_{11}H_{12}ON_2)_2 + Co(C_7H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Schmelzp.: 106° (SCH.). — $)_2 + Ni(C_7H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Schmelzp.: 120° (SCH.). — $C_{11}H_{12}ON_2 + Cu(C_7H_5O_3)_2$. obische Krystalle. Schwer löslich in Wasser (SCH., *C.* **1898** II, 704). — **Acet- ares Antipyrin** (vgl. Spl. Bd. II, S. 889). Schmelzp.: 64—65° (EBERT, REUTER, 44). — **d-Camphersulfonsaures Antipyrin** (vgl. Spl. Bd. III, S. 363) $C_{10}H_{16}O_4S$. Prismen. Schmelzp.: 166°. Sehr leicht löslich in Wasser. Die wässerige girt auf Lackmus stark sauer, die alkoholische neutral (REYCHLER, *Bl.* [3] **27**, 614). **ndung von Antipyrin mit 3-Amino-4-Oxybenzoësäuremethylester, in-Orthoform neu"** (vgl. Spl. Bd. II, S. 912—913) $C_{19}H_{21}O_4N_3$. Schmelzp.: r, RUPPERT, *A.* **325**, 318; D.R.P. 126340; *C.* **1902** I, 78). — **Verbindung ino-3-Oxybenzoësäuremethylester, „Antipyrin-Orthoform"** (vgl. S. 904) $C_{19}H_{21}O_4N_3$. Monokline (GOSSNER) Zwillingskrystalle. Schmelzp.: 82° Zur Constitution vgl.: EI., RU., *A.* **325**, 308). — **Salipyrin-Orthoform** Hptw. Bd. IV, S. 510). Schmelzp.: 75—76° (EI., RU., *A.* **325**, 19). — **Sali- hoform.** Schmesp.: 76° (EI., RU.).

1-p-Oxyphenyl-3-Methylpyrazol
Spl. Bd. IV, S. 329.

***1-Phenyl-3-Methyl-4-Isonitros**

(*S. 509*). *B.* Aus dem Nitrosoderi
S. 767) durch alkoholische Salzsäure
handeln von 1-Phenyl-3-Methyl-5
Säure (W., *J. pr.* [2] **55**, 144). —
Verbindung und Hydrolyse des Natr

1-p-Bromphenyl-3-Methyl-4-
$N\!<\!\begin{smallmatrix} N{=}C.CH_3 \\ CO.\dot{C}{:}N.OH \end{smallmatrix}$. *B.* Aus 1-p-Brom
Säure (KNORR, MÜLLER, *A.* **328**, 7
acetessigsäure-Methylphenylhydraz
schüssiger Natronlauge (KN., MÜ.)
Schmelzp.: 188°.

1-p-Nitrophenyl-3-Methyl-4
$NO_2.C_6H_4.N\!<\!\begin{smallmatrix} N \quad C.CH_3 \\ C(OH){:}C.NO_2 \end{smallmatrix}$ = NO
30, 914. — *B.* Durch Nitriren von
tation, Jena 1892). — Kann —
mit denen sie häufig schwer lösl
pikrolonat $N_2H_4.C_{10}H_8O_5N_4$
Acetonylaceton mit Hydrazinhydr
Nadeln aus Alkohol, welche
Wasser. — Pikrolonate der

Phenylmethylpyrazolonsul

***1-Phenyl-2,3-Dimethyl**

$C_6H_5.N\!<\!\begin{smallmatrix} N(CH_3).C(CH_3) \\ CO\text{——}\ddot{C}H \end{smallmatrix}$ (*S. 509*

2,3-Dimethyl-2,5-Endooxypyraz
dagegen KN., *A.* **328**, 78). [*B.*
100—120° . . . (KNORR, *B.* **17**, 54
. . . . Acetessigsäure-Aethylester .
D.R.P. 40377; *Frdl.* I, 210). [. . .
CH_3J . . . . (STOLZ . . . ., KNORR . .
hitzen von β-Halogencrotonsäure
S. 1501) (H. F., D.R.P. 64444;
5-Oxypyrazol-Methyläthers bei
95643; *C.* **1898** I, 812). Aus 1-P
durch Einwirkung von alkoholisch
Aus 1-Phenyl-3-Methylpyrazol
S. 512) durch Erhitzen mit CH_3J +
lauge (H. F., 84142; *Frdl.* IV, 11
D.R.P. *Ph. Ch.* **27**, 596. Liefert bei der
3-Methyl-5-Chlorpyrazol-2-Chlor
3-Methyl-5-Chlorpyrazol (S. 318), bei
1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol
(M., PAST., *B.* **32**, 2398). Verbindet sich
zu einem krystallinischen Addition
VI, 1161, 1164). Lässt sich mit
condensiren (SILBERSTEIN, D.R.P. 1
oxybenzoesäureestern zu salzartigen
1902 I, 78). Scheint sich im Thierkör
(LAWROW, *B.* **33**, 2344; *H.* **32**, 111).

S. 509, Z. 24 v. o. streiche
S. 509, Z. 13 u. 11 v. u.

***Quantitative Bestimmung**

...ner Lösung von KJ, welche mit Na_2CO_3 alkalisch gemacht ist ...nadelförmige Krystalle (SCHIMPFF, *Z. Kr.* **29**, 232). — $C_{11}H_{11}ON_2J$. ...alle. Schmelzp.: 168—169°. Fast unlöslich in Wasser, schwer ...asser, unlöslich in Aether (BOUG., *C.* **1900** I, 725). — $(C_{11}H_{11}ON_2J)_2$ ... Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. ...HCl Entsteht, wenn man wie bei der Darstellung der folgenden ...der nur 1,35 g Sublimat anwendet (BOUG., *C.* **1900** I, 507). Gelbe ...130°. — $(C_{11}H_{11}ON_2J)_4.HgCl_2.HgJ_2.2HCl$. Entsteht, wenn man ...Jod, 1,68 g Antipyrin und 5 g Sublimat in je 30 ccm 95%igem ...etzt, mischt und dann abkühlt (BOUG., *C.* **1900** I, 507). Weisse ...140°. Schwer löslich in kaltem, löslich in siedendem Alkohol unter ...1900 I, 725).

...*vgl. auch bei Antipyrin, Hptw. Bd. IV, S. 509, Einwirkung von ...dazu im Spl. Bd. IV, S. 324*).

...rin $C_{11}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5.N\langle{}^{CO——C.NO}_{N(CH_3).C.CH_3}$ (*S. 510*). Liefert bei Ein-...hydrat in alkoholischer Lösung neben Methylphenylhydrazin 4-Iso-...don (S. 322); mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung entsteht bei ...das Phenylhydrazon des Isonitrosoacetessigsäure-Methylphenylhydrazids ... (KN., MÜLLER, *A.* **328**, 66). Beim Erhitzen mit Phenylmethyl-...in alkoholischer Lösung entsteht Methylrubazonsäure (Spl. zu Bd. IV, ...*B.* 35, 1436). Bildet leicht Indaminfarbstoffe, z. B. mit Pyrrol und

...udojodmethylat, **1-Phenyl-3-Methyl-5-Methoxypyrazoljodme-**...$N_2J = C_6H_5.N\langle{}^{C(O.CH_3):CH}_{N(CH_3.J):C.CH_3}$ (*S. 511*). Monokline Krystalle von ... prismatischem Habitus. D^{22}: zwischen 1,578 und 1,580 (ZSCHIMMER,

...**seudojodäthylat** $C_{11}H_{12}ON_2.C_2H_5J$ (*S. 511*). Monoklin (ZSCH., *Z. Kr.*

...**Aethyl-3-Methylpyrazolon(5), Homoantipyrin** $C_{12}H_{14}ON_2 = C_6H_5$.

...(*S. 511*). *B.* Durch Erhitzen von 1-Phenyl-3-Methyl-5-Oxypyrasol-

...für sich auf 250—260° (STOLZ, D.R.P. 95643; *C.* **1898** I, 812).

...*Z. 23 v. o. statt: „$C_{12}H_{13}N_2O$" lies: „$C_{12}H_{16}N_2O_2$".*

...*Z. 23 v. o. füge hinzu: „Zersetzt sich gegen 130°".*

...**oxäthyl-3-Methylpyrazolon(5)** $C_{12}H_{14}O_2N_2$ = ...H, OH).C.CH₃ / CH. *B.* Durch Einwirkung von Aethylenchlorhydrin auf ...yrazolon-Natrium (vgl. S. 323) in siedendem Alkohol, neben 1-Phenyl-...pyrazol (S. 329) (KN., D.R.P. 74912; *Frdl.* III, 939). — Krystalle aus ...143°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, schwer in ...conc. Alkali. Mit salpetriger Säure entsteht eine Nitrosoverbindung vom ... — Platinsalz. Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: ca. 176°. — Ferro-...$H_4Fe(CN)_6$. — Pikrat. Nädelchen. Schmelzp.: ca. 114—115°.

...$N_2 = C_3HN_2O(CH_3)(C_6H_5).CH_2.CH_2.O.CO.CH_3$. Krystalle aus Toluol. ... Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether (KN., ...III, 940).

...$N_2 = C_3HN_2O(CH_3)(C_6H_5).CH_2.CH_2.O.CO.C_6H_5$. Krystalle aus Toluol. ...icht löslich in Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in Wasser (KN., ...III, 940).

...yrazolon $C_{11}H_{12}ON_2 = CH_3.C_6H_4.N\langle{}^{N=C.CH_3}_{CO.CH_2}$ bezw. $CH_3.C_6H_4$.

... a) *o-Tolylderivat* (*S. 511*).

S. 511, Z. 22 v. u. streiche: „und Kali".

...**thyl-3-Methylpyrazolon(5)** $C_{13}H_{16}ON_2 = (CH_3.C_6H_4)(C_2H_5)(CH_3)$ ...Schmelzp.: 109—110°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und ...2009; *Frdl.* IV, 1198).

b) *p-Tolylderivat (*S. 511*). ***Methylderivat, p-Tolypyrin** $C_{12}H_{14}ON_2 = CH_3.C_6H_4.N<^{N(CH_3).C.CH_3}_{CO — CH}$ (*S. 511, Z. 19 v. u.*). *B.* Aus den Halogenmethylaten des 1-p-Tolyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazols (S. 322) bei Behandlung mit alkoholischem Kali in alkoholischer Lösung oder mit Ag_2O in wässeriger Lösung (Mi., Sr., *B.* **33**, 2617). — Krystalle (aus heissem Toluol). Schmelzp.: 136°.

Verbindung mit 4-Amino-3-Oxybenzoësäuremethylester, Tolypyrin-Orthoform (vgl. Spl. Bd. II, S. 904) $C_{20}H_{23}O_4N_3$. Schmelzp.: 86° (Ei., Ru., *A.* **325**, 319. D.R.P. 126340; *C.* **1902** I, 78). — Verbindung mit 3-Amino-4-Oxybenzoësäuremethylester, Tolypyrin-Orthoform neu (vgl. Spl. Bd. II, S. 912—913) $C_{20}H_{23}O_4N_3$. Schmelzp.: 79—80° (Ei., Ru.).

1-p-Tolyl-2-Aethyl-3-Methylpyrazolon(5) $C_{13}H_{16}ON_2 = (CH_3.C_6H_4)(C_2H_5)(CH_3)C_3HON_2$. Krystalle. Schmelzp.: 91,5—92,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol (H. F., D.R.P. 92009; *Frdl.* **IV**, 1198).

1-p-Methylbenzyl-3-Methylpyrazolon(5) $C_{12}H_{14}ON_2 = CH_3.C_6H_4.CH_2.N<^{N=C.CH_3}_{CO.CH_2}$ *B.* Aus p-Methylbenzylhydrazin (Spl. zu Bd. IV, S. 813) und Acetessigester bei 130° als rothe, zähflüssige, mit Aether erstarrende Masse (Curtius, Sprenger, *J. pr.* [2] **62**, 110). — Schmelzp.: 154—155°.

Xylyl- *und* **Cumyl-Pyrazolon-Derivate** *s. Hptw. Bd. IV, S. 813 u. 814.*

1-Benzhydryl-3-Methylpyrazolon(5) $C_{17}H_{16}ON_2 = (C_6H_5)_2CH.N<^{N=C.CH_3}_{CO.CH_2}$. *B.* Aus Benzhydrylhydrazin (Spl. zu Bd. IV, S. 976) und Acetessigester bei 100° (Darapsky, *J. pr.* [2] **67**, 172). — Prismen aus Alkohol. Sintert bei 190° und schmilzt bei 19[illegible]. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Benzol. In verdünnten Säuren langsam, in Alkalien leicht löslich.

1-Benzhydryl-3-Methyl-4-Isonitrosopyrazolon(5) $C_{17}H_{15}O_2N_3 = (C_6H_5)_2CH.N<^{N=C.CH_3}_{CO.C:N.OH}$. *B.* Aus dem Benzhydryl-Methylpyrazolon (s. o.) und salpetriger Säure in Alkohol (D., *J. pr.* [2] **67**, 174). — Gelbe Nadeln aus Alkohol, welche 1 Mol. C_2H_6O enthalten, das bei 80—90° entweicht. Schmelzp.: 182° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in heissem Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Chloroform.

***1-Phenyl-3-Methyl-5-Acetoxypyrazol, 1-Phenyl-5-Acetyl-3-Methylpyrazolon(5)** $C_{12}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5.N<^{N — C.CH_3}_{C(O.CO.CH_3):CH}$ (*S. 511, Z. 11 v. u.*). Giebt mit $POCl_3$ 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol (S. 318) und Acetylchlorid (Michaelis, Bender, *B.* **36**, 530).

1-p-Acetaminophenyl-3-Methyl-5-Acetoxypyrazol $C_{14}H_{15}O_3N_3 = CH_3.CO.NH.C_6H_4.N<^{N — C.CH_3}_{C(O.CO.CH_3):CH}$. *B.* Durch Kochen von p-Aminoantipyrin (S. 326) oder p-Acetaminoantipyrin (S. 326) mit Acetanhydrid (Höchster Farbw, D.R.P. 92990; *Frdl.* **IV**, 1193). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 160—161°.

1-Phenyl-3-Methyl-5-Butyroxypyrazol $C_{14}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5.N<^{N — C.CH_3}_{N(O.CO.C_3H_7):CH}$. *B.* Durch Einwirkung von Butyrylchlorid auf eine alkalische Lösung von 1-Phenyl-3-Methylpyrazolon(5) (S. 323) (M., B., **36**, 530). — Gelbliches Oel. Kp_8: 172°.

S. 512, Z. 20—21 v. o. Name und Structurformel müssen lauten: „**1-Phenyl-3-Methyl-5-Oxypyrazol-O-Carbonsäure** $C_6H_5.N<^{C(O.CO_2H):CH}_{N — C.CH_3}$".

S. 512, Z. 23 v. o. statt: „55" lies: „54".

1-p-Acetaminophenyl-3-Methyl-5-Carbäthoxyloxypyrazol $C_{15}H_{17}O_4N_3 = CH_3.CO.NH.C_6H_4.N<^{N=C.CH_3}_{C(O.CO_2.C_2H_5):CH}$. *B.* Durch Einwirkung von Chlorameisensäureester auf eine Lösung des p-Acetaminoantipyrins (S. 326) in verdünnter Natronlauge (H. F., D.R.P. 97332; *C.* **1898** II, 525). — Blassgelbliche Nadeln oder Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 105° (unter Zersetzung).

***1-Phenyl-3-Methyl-5-Benzoyloxypyrazol** $C_{17}H_{14}O_2N_2$ = $C_6H_5.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\text{———}C.CH_3}{C(O.CO\,C_6H_5):CH}$ (*S. 513, Z. 7 v. o.*). *B.* Aus Benzoylchlorid und Phenylmethylpyrazolon-Silber (Hptw. Bd. IV, S. 508) (Stolz, *J. pr.* [2] **55**, 145). — Schmelzp.: 75°. Wird von $POCl_3$ in 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol (S. 318) übergeführt (M., B., *B.* **36**, 580).

S. 513, Z. 26 v. u. statt: „**1-Phenyl-2-Benzoyl** . . .“ *lies:* „**1-Phenyl-5-Benzoyl** . . .“.

1-Phenyl-3-Methyl-4-Oxypyrazolon(5) $C_{10}H_{10}O_2N_2$ = $C_6H_5.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N=C.CH_3}{CO.CH.OH}$ bezw. $C_6H_5.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.C.CH_3}{CO.C.OH}$. *B.* Durch Reduction von 1-Phenyl-3-Methyl-4-Ketopyrazolon(5) (s. u.) mit Natriumamalgam in schwach essigsaurer Lösung (Knorr, Pschorr, D.R.P. 75378; *Frdl.* III, 941). — Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 189—193°. Löslich in verdünnten Säuren und Alkalien.

***4-Oxyantipyrin** $C_{11}H_{12}O_2N_2$ = $C_6H_5.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3).C.CH_3}{CO\text{ — }C.OH}$ (*S. 513*). *B.* {. . . (Pschorr, . . .}; D.R.P. 75378; *Frdl.* III, 942). {Bei längerem Kochen von Bromantipyrin . . . . (Pschorr}; D.R.P. 75975; *Frdl.* III, 942).

***1-Phenyl-3-Methyl-5-Oxäthoxypyrazol** $C_{12}H_{14}O_2N_2$ = $C_6H_5.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(O.CH_2.CH_2.OH):CH}{N\text{———}C.CH_3}$ (*S. 513—514*). *B.* {. . . . 1-Phenyl-3-Methylpyrazolon(5) . . . . (Knorr, ...)}, vgl. D.R.P. 66610; *Frdl.* III, 929; D.R.P. 74912; *Frdl.* III, 939). — Unlöslich in Alkalien.

1-p-Methoxyphenyl-3-Methylpyrazolon(5) $C_{11}H_{12}O_2N_2$ = $CH_3.O.C_6H_4.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N=C.CH_3}{CO.CH_2}$. *B.* Durch Erhitzen von p-Methoxyphenylhydrazin mit Acetessigester (Riedel, D.R.P. 69930; *Frdl.* III, 948). — Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 138°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Wasser und Aether. Salpetrige Säure erzeugt eine gelbe, in Aether leicht lösliche Nitrosoverbindung.

S. 514, Z. 21 v. o. statt: „*25*“ *lies:* „*635*“.

S. 514, Z. 23 v. o. hinter: „*Ligroin*)“ *schalte ein:* „*Schmelzp.: 84°*“.

***1-p-Aethoxyphenyl-3-Methylpyrazolon(5)** $C_{12}H_{14}O_2N_2$ = $C_2H_5.O.C_6H_4.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N=C.CH_3}{CO.CH_2}$ (*S. 514, Z. 21 v. u.*). *B.* Durch Erhitzen von 1-p-Aethoxyphenylpyrazolon(5)-Essigsäure(3) (S. 351) auf den Schmelzpunkt (Höchster Farbw., D.R.P. 68159; *Frdl.* III, 933). — Liefert bei der Methylirung p-Aethoxyantipyrin (s. u.).

p-Methoxyantipyrin $C_{12}H_{14}O_2N_2$ = $CH_3.O.C_6H_4.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3).C.CH_3}{CO\quad CH}$. *B.* Durch Methyliren von 1-p-Methoxyphenyl-3-Methylpyrazolon(5) (s. o.) (R., D.R.P. 69930; *Frdl.* III, 943). — Krystalle. Schmelzp.: 82°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, weniger leicht in Aether und Benzin. Salpetrige Säure färbt die wässerige Lösung intensiv grün bezw. scheidet grüne Nädelchen von Nitroso-p-Methoxyantipyrin ab. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung blutroth.

***1-p-Aethoxyantipyrin** $C_{13}H_{16}O_2N_2$ = $C_2H_5.O.C_6H_4.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3).C.CH_3}{CO\quad CH}$ (*S. 514*). *B.* Durch Einwirkung von CH_3J und Methylalkohol auf 1-p-Aethoxyphenylpyrazolon(5)-Essigsäure(3) (S. 351) bei 100° und Erhitzen der erhaltenen Carbonsäure auf 165—170° (H. F., D.R.P. 68240; *Frdl.* III, 932). {Bei eintägigem . . . . Methyl-p-Aethoxyphenylpyrazolon . . . . (Stolz, ...}; vgl. D.R.P. 68159; *Frdl.* III, 933).

4-Monoxim des 3-Methyl-4-Ketopyrazolons(5) $HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{N=C.CH_3}{CO.C:N.OH}$ *s.* **4-Isonitroso-3-Methylpyrazolon,** *Hptw. Bd. IV, S. 506—507 u. Spl. Bd. IV, S. 322.*

1-Phenyl-3-Methyl-4-Ketopyrazolon(5) $C_{10}H_8O_2N_2$ = $C_6H_5.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N=C.CH_3}{CO.CO}$. *B.* Durch Oxydation von 1-Phenyl-3-Methyl-4-Aminopyrazolon mit $FeCl_3$ in saurer Lösung, neben etwas Rubazonsäure (Knorr, Pschorr, D.R.P. 75378; *Frdl.* III, 941). Man schüttelt die ätherische Lösung des Dimethylaminoanils (oder des Diäthylaminoanils, Spl. zu Bd. IV, S. 598) mit verdünnter Schwefelsäure (Sachs, Barschall, *B.* **35**, 1439). — Rothe Blättchen. Schmelzp.: ca. 119°. Sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol,

schwer in Petroleumäther. Verwandelt sich an der Luft unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in Nadeln. Vereinigt sich mit $NaHSO_3$ zu einer gut krystallisirenden Verbindung. Condensirt sich mit 1-Phenyl-3-Methyl-4-Aminopyrazolon zu Rubazonsäure. Wird von Natriumamalgam in essigsaurer Lösung zu 1-Phenyl-3-Methyl-4-Oxypyrazolon(5) (S. 329) reducirt (K., P.). Bildet ein bei 71° schmelzendes Hydrat. Das Oxim schmilzt bei 157°, das Phenylhydrazon bei 155°. Mit o-Phenylendiamin entsteht ein bei 225° schmelzendes Azin (S., B.).

1-Phenyl-3-Methyl-4-Diäthoxylpyrazolon(5)-p-Sulfonsäurechlorid
$CH_3.C{=}N$
$(C_2H_5.O)_2C.CO$ $>N.C_6H_4.SO_2Cl$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 736, Z. 5 v. u.*

4-Monoxim des 1-Phenyl-3-Methyl-4-Ketopyrazolons(5) *s.* **1-Phenyl-3-Methyl-4-Isonitrosopyrazolon(5)**, *Hptw. Bd. IV, S. 509 u. Spl. Bd. IV, S. 324.*

4-Monoxim des 1-p-Bromphenyl-3-Methyl-4-Ketopyrazolons(5) *s.* **1-p-Bromphenyl-3-Methyl-4-Isonitrosopyrazolon(5)**, *S. 324.*

4-Monoxim des 1-Benzhydryl-3-Methyl-4-Ketopyrazolons(5) *s.* **1-Benzhydryl-3-Methyl-4-Isonitrosopyrazolon(5)**, *S. 328.*

Derivate des 1-Phenyl-3-Methylpyrazolthions(5) $C_{10}H_{10}N_2S$ =
$C_6H_5.N<\begin{matrix}N:C.CH_3\\CS.CH_2\end{matrix}$ = $C_6H_5.N<\begin{matrix}NH.C.CH_3\\CS.CH\end{matrix}$ = $C_6H_5.N<\begin{matrix}N{-}C.CH_3\\C(SH):CH\end{matrix}$ = $C_6H_5.N\langle\begin{matrix}NH:C.CH_3\\S\\C{-}CH\end{matrix}$.

S-Methylderivat, 1-Phenyl-3-Methyl-5-Methylthiopyrazol
$C_{11}H_{12}N_2S = C_6H_5.N<\begin{matrix}N{-}C.CH_3\\C(S.CH_3):CH\end{matrix}$. *B.* Beim Destilliren des Thiopyrinpseudojodmethylates (S. 331) im luftverdünnten Raume, oder, weniger vortheilhaft, beim Erhitzen des Jodmethylates im Oelbade auf 210—220° (Michaelis, Bindewald, *A.* **320**, 25). — Dicke, farblose, sich rasch gelb färbende Flüssigkeit. Kp_{30}: 196—198°. Ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdampf. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren. Verbindet sich mit CH_3J erst beim Erhitzen.

N-Methylderivat, 1-Phenyl-2,3-Dimethylpyrazolthion(5), Thioantipyrin, Thiopyrin $C_{11}H_{12}N_2S = C_6H_5.N<\begin{matrix}N(CH_3).C.CH_3\\CS{-}CH\end{matrix}$ = $C_6H_5.N\langle\begin{matrix}N(CH_3):C.CH_3\\S\\C{-}CH\end{matrix}$ (1-Phenyl-2,3-Dimethyl-2,5-Thiopyrazol). Zur Constitution vgl.: M., *A.* **320**, 45. — *B.* Aus dem Chlor- oder Jodmethylat des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazols (S. 318) und Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung, oder beim Eindampfen wässeriger Lösungen der genannten Halogenmethylate mit 10%iger KHS-Lösung auf dem Wasserbade (M., B., *B.* **33**, 2873; *A.* **320**, 4; D.R.P. 122287; *C.* **1901** II, 327). — Farblose Krystalle (aus Wasser). Monoklin (Lindner, Geinitz). Schmelzp.: 166°. Mässig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform und verdünnten Säuren, schwer in Natronlauge und Toluol, fast unlöslich in Ligroïn. Färbt sich mit $FeCl_3$ ziemlich rasch vorübergehend grün. Auf Zusatz wässeriger, schwefeliger Säure zu einer Thiopyrinlösung entsteht sofort intensive Gelbfärbung, und je nach der Verdünnung der Lösung fällt mehr oder weniger rasch ein gelber, krystallinischer Niederschlag. Entfärbt Permanganatlösung sofort und scheidet aus einer Lösung von seleniger Säure Selen aus. Wird durch Ag_2O oder HgO weder bei gewöhnlicher noch bei erhöhter Temperatur entschwefelt. Chlorwasser, Bromwasser, salpetrige Säure oder Salpetersäure führen in Thiopyrintrioxyd (S. 331) über. Physiologische Wirkung: Robert, Stolzenburg, *A.* **320**, 9. — $C_{11}H_{12}N_2S.HCl$. Wasserhelle Krystalle. Schmelzp.: 128°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{11}H_{12}N_2S.HgCl_2$. Weisser schwerer Niederschlag. — $(C_{11}H_{12}N_2S.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Voluminöser braunrother Niederschlag. Schmelzp.: 215° (unter Zersetzung). — $C_{11}H_{12}N_2S.HCl.AuCl_3$. Fleischfarbener voluminöser Niederschlag. Zersetzt sich schon bei 100°. — $C_{11}H_{12}N_2S.AgNO_3 + H_2O$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 110° (unter Zersetzung). — $C_{11}H_{12}N_2S.H_2SO_4$. Wasserhelle Würfel, die sich beim Liegen an der Luft bald gelb färben. Sehr leicht löslich in Wasser.

Verbindung des Thiopyrins mit Schwefeldioxyd $C_{11}H_{12}O_2N_2S_2$ =
$$CH_3.N<\begin{matrix}N.C_6H_5\\SO_2S\end{matrix}>C \quad CH_3.C{-}CH$$
B. Beim Versetzen einer wässerigen Lösung des Thiopyrins mit einer solchen von Schwefeldioxyd (M., B., *A.* **320**, 12). —

Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 89–91°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in wässeriger schwefeliger Säure. Verliert schon beim Trocknen an der Luft und im Exsiccator SO_2.

Thiopyrindichlorid $C_{11}H_{12}N_2Cl_2S$ =

```
 Cl     N.C6H5                          N.C6H5
CH3.N<        >C.SCl     oder    CH3.N<  SCl2  >C
 |             |                   |            |
CH3.C ———————— CH                 CH3.C ——————— CH
```

B. Man leitet Chlor zu einer Lösung von Thiopyrin (S. 330) in trockenem Chloroform (M., B., *A.* **320**, 22). — Goldgelbe, an der Luft sehr leicht zerfliessliche Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Thiopyrinhydroxylchlorid $C_{11}H_{13}ON_2ClS = C_{11}H_{12}N_2S(OH)Cl$. *B.* Beim Eindampfen einer wässerigen Lösung des Thiopyrindichlorids (s. o.) (M., B., *A.* **320**, 22). — Dickes gelbes Oel. Liefert beim Eindampfen der wässerigen Lösung mit Soda Thiopyrin (S. 330).

Thiopyrindibromid $C_{11}H_{12}N_2Br_2S$. Orangegelbes Pulver oder rubinrothe Krystalle. Schmelzp.: 154°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Chloroform, Aether und Benzol (M., B., *A.* **320**, 23).

Thiopyrinhydroxylbromid $C_{11}H_{13}ON_2BrS = C_{11}H_{12}N_2S(OH)Br$. Dickes Oel (M., B., *A.* **320**, 23).

Thiopyrintrioxyd $C_{11}H_{12}O_3N_2S$ =

```
          N.C6H5
CH3.N<  O.SO2  >C
 |               |
CH3.C ————————— CH
```

B. Durch die Einwirkung fast aller Oxydationsmittel auf Thiopyrin (S. 330), besonders beim Einleiten von Chlorgas in eine wässerige Lösung von Thiopyrin oder beim Versetzen derselben mit überschüssigem Bromwasser, ferner auf Zusatz einer conc. $KMnO_4$-Lösung oder 30%iger H_2O_2-Lösung zu einer mit H_2SO_4 versetzten wässerigen Thiopyrinlösung (M., B., *A.* **320**, 18). — Weisse Nadeln (aus conc. Salzsäure) oder monokline(?) Prismen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Zersetzt sich beim Erhitzen unscharf bei 288–290° (SO_2-Entwickelung). Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. Indifferent gegen Alkalien, leicht löslich in conc. Säuren und aus den Lösungen durch Wasser fällbar. Verändert sich nicht beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohre auf 150°.

4-Bromthiopyrin $C_{11}H_{11}N_2BrS$ =

```
          N.C6H5
CH3.N<    S    >C
 |              |
CH3.C ————————— CBr
```

B. Aus dem Jodmethylat des 1-Phenyl-3-Methyl-4-Brom-5-Chlorpyrazols (S. 321) und Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung (M., B., *A.* **320**, 24). — Weisse Nadeln aus Wasser; Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 188°. Leicht löslich in Alkohol und verdünnten Säuren, schwer in Wasser, unlöslich in Aether.

Thiopyrinpseudochlormethylat, 1-Phenyl-3-Methyl-5-Methylthiopyrazol-Chlormethylat(2) $C_{12}H_{15}N_2ClS = C_6H_5.N<^{N(CH_3Cl):C.CH_3}_{C(S.CH_3):CH}$. Farblose Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 125° (Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether (M., B., *A.* **320**, 16). — $(C_{12}H_{15}N_2ClS)_2PtCl_4$. Schmelzp.: 260° (Zersetzung).

Thiopyrinpseudojodmethylat $C_{12}H_{15}N_2JS = C_6H_5.N<^{N(CH_3J):C.CH_3}_{C(S.CH_3):CH}$. *B.* Aus Thiopyrin (S. 330) und CH_3J bei gewöhnlicher Temperatur oder in alkoholischer Lösung beim Erwärmen (M., B., *A.* **320**, 13). Aus 1-Phenyl-3-Methyl-5-Methylthiopyrazol (S. 330) und CH_3J bei 100–110° (M., B., *A.* **320**, 27). — Nadeln aus Alkohol oder Wasser, im letzteren Falle ein Molekül Krystallwasser enthaltend. Schmilzt wasserhaltig bei 90–92°, wasserfrei bei 192°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Aether. Wird beim Erwärmen mit 10%iger Natronlauge theils in Methylmercaptan und Antipyrin (S. 324) gespalten, theils nicht verändert. Beim Erhitzen für sich tritt Spaltung in CH_3J und 1-Phenyl-3-Methyl-5-Methylthiopyrazol ein. Analog spaltet sich die aus dem Jodmethylat durch feuchtes Silberoxyd entstehende, stark alkalische Base beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösung.

Pseudochlorbenzoylat des Thiopyrins $C_{18}H_{17}ON_2ClS = C_6H_5.N<^{N(CH_3Cl)\quad C.CH_3}_{C(S.CO.C_6H_5):CH}$. *B.* Aus Thiopyrin (S. 330) und der berechneten Menge Benzoylchlorid in Benzol oder Chloroform (M., B., *A.* **320**, 16). — Weisse Nadeln oder weisses Pulver. Schmilzt bei 100°, sintert vorher. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Aether und Toluol. Wird in wässeriger Lösung schon in der Kälte durch Alkali in benzoësaures Salz, Alkalichlorid und Thiopyrin zerlegt.

Jodäthylat des Selenopyrins $C_{13}H_{17}N_2JSe = C_{11}H_{12}N_2Se.C_2H_5J$. Nadelförmige Krystalle. Schmelzp.: 152° (M., St., *A.* **320**, 37).

2) ***4-Methylpyrazol*** $NH<\begin{smallmatrix}N\text{—}CH\\ CH:C.CH_3\end{smallmatrix}$ (*S. 515*). *B.* Durch Destilliren von 4-Methylpyrazolcarbonsäure(3) (S. 349) mit Kalk (v. PECHMANN, BURKARD, *B.* **33**, 3593). — Oel. Kp_{760}: 204—205°. — $AgNO_3$-Doppelsalz. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 142°. — Pikrat. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 142°.

1-Phenyl-3,5-Dichlor-4-Methylpyrazol $C_{10}H_8N_2Cl_2 = C_6H_5.N<\begin{smallmatrix}N\text{—}CCl\\ CCl:C.CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Phenyl-4,4-Dimethyl-3-Chlorpyrazolon(5) (S. 339—340) mit PCl_5 auf 150° (MICHAELIS, RÖHMER, *B.* **31**, 3014). — Dickliche Flüssigkeit. Kp_{16}: ca. 155°.

1-Phenyl-4-Methylpyrazolon(3) $C_{10}H_{10}ON_2 = C_6H_5.N<\begin{smallmatrix}NH.CO\\ CH:C.CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von Brommethacrylsäureester (Hptw. Bd. I, S. 511 sub Nr. 1) mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade, neben 1-Phenyl-4-Methylpyrazolon(5) (s. u.) (FICHTER, ENZENAUER, UELLENBERG, *B.* **33**, 498). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 145°.

1-Phenyl-2-Acetyl-4-Methylpyrazolon(3) $C_{12}H_{12}O_2N_2 = C_{10}H_9ON_2(CO.CH_3)$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 167° (F., E., U., *B.* **33**, 499).

Nitro-1-Phenyl-4-Methylpyrazolon(3) $C_{10}H_9O_3N_3 = C_{10}H_9(NO_2)ON_2$. *B.* Durch Erwärmen von 1-Phenyl-4-Methylpyrazolon(3) (s. o.) mit verdünnter Salpetersäure (F., E., U., *B.* **33**, 499). — Gelbliche Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 124°.

1-Phenyl-3-Methoxy-4-Methyl-5-Chlorpyrazol $C_{11}H_{11}ON_2Cl = C_6H_5.N<\begin{smallmatrix}N\text{—}C.O.CH_3\\ CCl:C.CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Phenyl-4,4-Dimethyl-3-Methoxypyrazolon(5) (S. 440) mit PCl_5 auf 120—125°, neben 1-Phenyl-4,4-Dimethyl-3-Chlorpyrazolon(5) (S. 339—340) (MICHAELIS, RÖHMER, *B.* **31**, 3012). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 108—109°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser. Geht bei der Einwirkung von heissem Wasser in eine Verbindung $C_{11}H_{14}O_3N_2$ (s. u.) über.

Verbindung $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5.NH.N:C(O.CH_3).CH(CH_3).CO.OH$ oder $C_6H_5.N<\begin{smallmatrix}N\text{—}C.O.CH_3\\ C(OH)_2.CH.CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Auflösen von 1-Phenyl-3-Methoxy-4-Methyl-5-Chlorpyrazol (s. o.) in siedendem Wasser (M., R., *B.* **31**, 3012). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 173—174°.

1-Phenyl-4-Methylpyrazolon(5) $C_{10}H_{10}ON_2 = C_6H_5.N<\begin{smallmatrix}N=CH\\ CO.CH.CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Citradibrombrenzweinsäure (Spl. Bd. I, S. 291—292), neben kleinen Mengen 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzolazopyrazolon(5) (Hptw. Bd. IV, S. 1488, Z. 13 v. u.) und Brommethacrylsäure (Hptw. Bd. I, S. 511) (F., E., U., *B.* **33**, 494). Durch mehrstündiges Erhitzen von Brommethacrylsäure mit Phenylhydrazin auf 120—130°, neben 1-Phenyl-4-Methylpyrazolon(3) (s. o.) (F., E., U.). Bei der Destillation der 1-Phenyl-4-Methylpyrazolon(5)-Carbonsäure(3) (S. 350) (F., E., U.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 210°. Leicht löslich in warmen Alkalien. Aus der Lösung in conc. Natronlauge krystallisirt das Natriumsalz. Wird aus den Lösungen in Säuren durch Wasser gefällt. Reagirt weder mit salpetriger Säure noch mit Diazobenzol. Giebt durch Oxydation kein Pyrazolblau.

1-Phenyl-3-Brom-4-Methylpyrazolon(5) $C_{10}H_9ON_2Br = C_6H_5.N<\begin{smallmatrix}N=CBr\\ CO.CH.CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-4-Methylpyrazolon(5) (s. o.) und Brom in Eisessig (F., E., U., *B.* **33**, 499). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 242°.

3) ***5-Methylpyrazol*** $NH<\begin{smallmatrix}N\text{——}CH\\ C(CH_3):CH\end{smallmatrix}$ (*S. 515—516*). Nach KNORR (*A.* **279**, 225) ist 5-Methylpyrazol identisch mit 3-Methylpyrazol (*vgl. Hptw. Bd. IV, S. 505 und Spl. Bd. IV, S. 317*). *B.* {Bei der Destillation von 3-Methylpyrazolcarbonsäure (MARCHETTI, ...}; KN., D.R.P. 74619; *Frdl.* III, 938). {Durch Eintragen von .... Natriumformylaceton (KNORR, MACDONALD, ...}; D.R.P. 74619; *Frdl.* III, 939). Durch langsames Destilliren der 3(5)-Methylpyrazolcarbonsäure(4) (S. 349) (v. PECHMANN, BURKARD, *B.* **33**, 3598). — Riecht süsslich. Langsam flüchtig mit Wasserdampf. Wird von $KMnO_4$ zu Pyrazolcarbonsäure(3) (S. 346) oxydirt.

[illegible] $C_4H_6O_3N_2S$ = NH<N——CH, C(CH_3):C.SO_3H> (S. 515).

[illegible] Krystalle, die nach der Basis spalten (Zeckendorf, [illegible]

[illegible] $C_{10}H_{10}N_2$ = C_6H_5.N<N——CH, C(CH_3):CH> (S. 515). B. Durch [illegible] der 3,4-Dicarbonsäure (S. 353) oder 4-Monocarbonsäure [illegible] $(C_{10}H_{10}N_2.HCl)_2PtCl_4$. Gezackte Platten. Schmelzp.: [illegible]

[illegible] „Knorr, Laubmann, A. 278, 266".

[illegible] Angaben über das Chloroplatinat.

[illegible] CH_3J (S. 515). Schmelzp.: 282° (Stolz, B. 33, 264).

[illegible]-Chlorpyrazol $C_{10}H_9N_2Cl$ = C_6H_5.N<N——CCl, C(CH_3):CH>. B. Aus [illegible] (s. u.) und $POCl_3$ bei 205—210° (Mayer, B. 36, 718). — [illegible] 285°.

[illegible]-Methylpyrazol $C_{11}H_{12}N_2$ = $CH_3.C_6H_4$.N<N——CH, C(CH_3):CH>. B. Neben [illegible] (S. 350), durch Destilliren der 1-p-Tolyl-5-Methylpyrazoldicarbon-[illegible] B., Sch., B. 33, 3365). — Stark riechendes Oel. Kp: 270—280°. — [illegible] Krystallinischer Niederschlag aus Salzsäure. Schmelzp.: 214° (unter [illegible]).

[illegible]-Methylpyrazol $C_{14}H_{12}N_2$ = $C_{10}H_7$.N<N——CH, C(CH_3):CH>. B. Durch Er-[illegible] der 1-Naphtyl-5-Methylpyrazoldicarbonsäure(3,4) (S. 354) bis zum Aufhören der [illegible] und Destilliren der Schmelze (B., Sch., B. 33, 3368). — Schmelzp.: 65°. [illegible] $(C_{14}H_{12}N_2.HCl)_2PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 217°.

[illegible] 1-Phenyl-5-Methylpyrazolon(3) $C_{10}H_{10}ON_2$ = C_6H_5.N<C(CH_3):CH, NH——CO> (S. 516). [illegible] Mayer, B. 36, [illegible]. — Schuppen aus Alkohol. Schmelzp.: 167°. Leicht löslich in [illegible]

[illegible] $C_{11}H_{12}N_2S$ = C_6H_5.N<C(CH_3):CH, N——C, H_3C S>. B. Aus den Halogenalkylaten des 1-Phenyl-5-Methyl-3-Chlorpyrazols (s. o.) und KSH (Mayer, B. 36, 718). — Krystalle. [illegible]

[illegible]-Methylglyoxalin, μ-Methylglyoxalin CH.NH, CH—N>C.CH_3 (S. 516—518).

[illegible] Dimethylglyoxalin $C_5H_8N_2$ = CH.N(CH_3), CH——N>C.CH_3 (S. 516, Z. 12 v. u.). B. Bei [illegible] Natrium auf das Natriumderivat des 2-Methyl-[illegible] (Jowett, Potter, Soc. 83, 469). — Kp: 205—206°. — Chloroplatinat. Orange-[illegible] (aus verdünnter Salzsäure). Schmelzp.: 230° (unter Zersetzung). — [illegible] Nadeln (aus verdünnter Salzsäure). Schmelzp.: 215°. — [illegible] Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 179°.

[illegible] CH_3J (S. 518). Weisse Nadeln (aus Methylalkohol + Aether). [illegible] Zersetzt sich langsam an der Luft (J., P.).

[illegible] „$C_4H_5ClN_2.C_7H_8Br.Br_2$" füge hinzu: „Wallach, A. 184, 47".

[illegible] „...“ lies: „38°".

[illegible]-Methylglyoxalin CH_3.C.NH, CH.N>CH oder CH_3.C——N, CH.NH>CH (S. 518). [illegible] (Jowett, Potter, Soc. 83, 464).

[illegible] statt: „B. 23" lies: „B. 26".

[illegible] Dimethylglyoxalin $C_5H_8N_2$ = CH_3.C——N, HC:N(CH_3)>CH oder [illegible] CH. a) Verbindung aus Methylglyoxalin. B. Durch Methylirung

von 4- (oder 5)-Methylglyoxalin (Jowett, Potter, *Soc.* **83**, 465). — Pyridinähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{760}: 203°. Kp_{18}: 116°. $D^{15}{}_{15}$: 1,003. Mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnis mischbar. Oxydation mit $KMnO_4$ liefert NH_3, Methylamin und Essigsäure. Mit Brom entsteht ein Dibromderivat (s. u.) in essigsaurer Lösung, in wässeriger Lösung bei 100° unter Druck eine krystallinische Säure. — Chlorhydrat. Sehr hygroskopische Krystalle. Schmelzp.: 145°. — Chloroplatinat $(C_5H_8N_2)_2H_2PtCl_6$. Orangefarbene Krystalle. Schmelzp.: 239° (unter Zersetzung). — Chloraurat. Nadeln aus Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt zunächst bei 176°, steigt aber beim Liegen über H_2SO_4 auf 214—215°. — Pikrat. Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 167°.

Jodmethylat $C_5H_8N_2.CH_3J$. *B.* Aus dem 4- (oder 5)-Methylglyoxalin durch Erhitzen mit Methyljodid und Methylalkohol im Einschlussrohre auf 110° (J., P.). — Nadeln (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 156°. Beim Erhitzen mit 20%iger Kalilauge auf 180° entstehen Essigsäure und Methylamin.

Dibrom-1,4 (oder 1,5)-**Dimethylglyoxalin** $C_5H_6N_2Br_2$. *B.* Aus 1,4 (oder 1,5)-Dimethylglyoxalin vom Kp_{760}: 203° und Brom (J., P., *Soc.* **83**, 466). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 127°. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

b) Verbindung aus Isopilocarpin. *B.* Aus Isopilocarpin (Spl. Bd. III, S. 683) bei Destillation mit Natronkalk (neben anderen Basen) (J., *Soc.* **83**, 445). — Kp: 210° bis 215°. Oxydation liefert NH_3, Methylamin und Essigsäure. — Chlorhydrat. Optisch inactiv in 2%iger Lösung. — Chloroplatinat $(C_5H_8N_2)_2H_2PtCl_6$. Orangefarbene Krystalle (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 238—239° (unter Zersetzung). — Chloraurat $C_5H_8N_2.HAuCl_4$. Krystalle. Schmelzp.: 214—215°. — Pikrat. Krystalle. Schmelzpunkt: 167°.

6) ***2-Aminopyrrol*** $\begin{array}{l} CH——CH \\ \ddot{C}H.NH.\ddot{C}.NH_2 \end{array}$. **Carboxäthylderivat, α-Pyrrylurethan** $C_7H_{10}O_2N_2 = \begin{array}{l} CH——CH \\ \ddot{C}H.NH.\ddot{C}.NH.CO_2.C_2H_5 \end{array}$. *B.* Beim 6-stdg. Kochen von 4 g α-Pyrroylazid (S. 74) mit ca. 40 g absolutem Alkohol, neben einer braunen Harzmasse (Piccinini, Salmoni, *G.* **32** I, 250; *R. A. L.* [5] **9** I, 360). — Farblose Nadeln (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 55—56°. Verwandelt sich an der Luft in eine roth färbende Masse. Liefert mit NH_3, Alkalien, Kalkwasser u. s. w.: NH_3, harzartige Substanzen, ebenso mit conc. Salzsäure derartige Producte neben einer festen sauren Substanz. — Das Nitrosoderivat ist ein farbloses mikrokrystallinisches Pulver vom Schmelzp.: 200—210°.

7) ***3-Aminopyrrol*** $\begin{array}{l} HC:CH \\ H_2N.\dot{C}:CH \end{array}\!\!>NH$. **1-Phenyl-3-Anilino-4-Oxypyrrolon(2)** $C_{16}H_{14}O_2N_2 = \begin{array}{l} HO.C.CH_2 \\ C_6H_5.HN.\ddot{C}.CO \end{array}\!\!>N.C_6H_5$ oder $\begin{array}{l} CO — \quad\quad H_2C \\ \dot{C}(NH.C_6H_5):(HO)C \end{array}\!\!>N.C_6H_5$. *B.* Aus Anilinoessigester (Spl. Bd. II, S. 225) und alkoholfreiem Natriumäthylat in Benzol oder Aether (Vorländer, de Mouilpied, *B.* **33**, 2469). — Vierseitige Blättchen aus Alkohol. Schmilzt gegen 195° unter partieller Zersetzung. Schwer löslich in Aether, Chloroform und Benzol, löslich in Aetzkali und warmer Sodalösung. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung vorübergehend roth. Oxydationsmittel färben die Lösung in conc. Schwefelsäure intensiv blau. Mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine dunkelblauviolette Färbung. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. — Phenylhydrazinderivat. Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 224°.

Benzoylderivat $C_{23}H_{18}O_3N_2 = (C_6H_5.NH)(C_6H_5.CO.O)C_4H_2ON(C_6H_5)$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: gegen 168° (V., de M., *B.* **33**, 2470).

8) ***Dihydropyridazin*** $N\!\!<\!\!\begin{array}{l} N \quad CH \\ CH.CH_2 \end{array}\!\!>\!CH_2$. **3-Oxyderivat, Pyridazolon** *s. Hptw. Bd. IV, S. 507.*

9) ***Dihydropyrimidin*** $\begin{array}{l} HN—CH:N \\ \dot{C}H:CH.\dot{C}H_2 \end{array} = \begin{array}{l} N—CH:N \\ \ddot{C}H.CH_2.\dot{C}H_2 \end{array}$. *Derivate des* **2,6-Dioxy-4,5-Diketodihydropyrimidins** $\begin{array}{l} N.C(OH):N \\ \ddot{C}(OH).CO.\dot{C}O \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HN.CO.NH \\ \dot{C}O.CO.\dot{C}O \end{array}$ *s.* **3-Methyl-** *und* **1,3-Dimethyl-2,6-Dioxy-4-imino-5-oximinodihydropyrimidin**, *Spl. zu Bd. IV, S. 1120.*

N-Phenyldihydropyrimidylmercaptan(2) $C_{10}H_{10}N_2S = \begin{array}{l} C_6H_5.N.C(SH):N.CH_2 \\ \dot{C}H═════\dot{C}H \end{array}$. *B.* Durch Eintragen von Phenylthioharnstoffpropionaldehyddiäthylacetal in gut gekühlte conc. Salzsäure (Wohl, Wohlberg, *B.* **34**, 1919). — Krystalle (aus wenig Wasser). Schmelz-

punkt: 151°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Chloroform, unlöslich in Petroleumäther. Besitzt saure und zugleich basische Eigenschaften. — [illegible] $PtCl_6$.

* *Verbindungen* $C_4H_6ON_2$ (*S. 518*). a) *Dimethylfurazan $\overset{CH_3.C—C.CH_3}{\underset{N\,O.N}{}}$ (*S. 518*).
Specifisches Gewicht, Brechungsindices: Brühl, *Ph. Ch.* **22**, 373.

b) 2,5-Dimethyloxbiazol, Dimethylfuro-[b₁,b₂]-diazol $\begin{matrix} N:C.CH_3 \\ >O \\ N:C.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Destilliren von Tetracetylhydrazin (Spl. Bd. I, S. 821) unter gewöhnlichem Druck in geringer Menge auch beim Erhitzen von s-Diacetylhydrazin (Spl. Bd. I, S. 821) mit $ZnCl_2$ oder P_2O_5 (Stollé, *B.* **32**, 797). — Flüssig. Kp: 178—179°. Mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar.

* *Verbindungen* $C_4H_6N_2S$ (*S. 518—520*). a) *μ-Amino-Methylthiazol $H_2N.C\!<\!\begin{matrix} N.C.CH_3 \\ S.CH \end{matrix}$ (*S. 518—520*). *Anilino-Methylthiazol $C_{10}H_{10}N_2S = C_6H_5.NH$ $C\!<\!\begin{matrix} N.C.CH_3 \\ S.CH \end{matrix}$ (*S. 520*). *B.* Aus Monochloraceton (Spl. Bd. I, S. 502) und Phenylthioharnstoff (Spl. Bd. II, S. [illegible]) Traumann, *A.* **249**, 47. — Schmelzp.: 125°.

Thiocarbanilsäurederivat des Amino-Methylthiazols, „Phenyl-Methyliminothiazolin-thioharnstoff" $C_{11}H_{11}N_3S_2 = C_6H_5.N\;C(SH).N\;C\!<\!\begin{matrix} NH\;C.CH_3 \\ S—CH \end{matrix}$. *B.* Phenyldithiobiuret (Spl. Bd. II, S. [illegible]) wird auf dem Wasserbade mit dem doppelten Gewicht Monochloraceton (Spl. Bd. I, S. 502) bis zur Reaction erwärmt; das [illegible] Chlorhydrat wird mit Soda verrieben, mit Wasser gewaschen und mit Aether extrahirt (Fromm, [illegible] **32** [illegible]). — Schwach gelb gefärbte Krystalle. Schmelzp.: [illegible] unter Zersetzung). — Chlorhydrat [illegible]. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: [illegible]. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Aether.

Methyl-thiocarbanilsäurederivat des Amino-Methylthiazols [illegible] = $CH_3(C_6H_5)N.CS.N:C\!<\!\begin{matrix} NH\;C.CH_3 \\ S—CH \end{matrix}$. *B.* Methylphenyldithiobiuret (Spl. Bd. II, S. [illegible]) wird mit Monochloraceton (Spl. Bd. I, S. 502) auf dem Wasserbade erwärmt und über Nacht stehen gelassen [illegible] **32** [illegible]. — [illegible] Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: [illegible]. [illegible] in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — [illegible] Schmelzpunkt: [illegible].

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

2) ***3,4-Dimethylpyrazol** $NH{<}\substack{N{=}C.CH_3\\ CH:C.CH_3}$ (*S. 521—522*). *Das im Hptw. Bd. IV, S. 521, Z. 7—12 v. o. beschriebene* **1-Phenyldimethylpyrazol** *von Balbiano und Severini ist ein Gemenge der Verbindungen* $C_6H_5.N{<}\substack{N{=}C.CH_3\\ CH:C.CH_3}$ und $C_6H_5.N{<}\substack{N{=}CH\\ C(CH_3):C.CH_3}$ (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 524, Z. 27—24 v. u. und den Zusatz dazu im Spl. Bd. IV, S. 839) (Balbiano, *G.* **28** I, 389) *und daher zu streichen.*

1-Phenyl-3,4-Dimethyl-5-Chlorpyrazol $C_{11}H_{11}N_2Cl = C_6H_5.N{<}\substack{N{=}C.CH_3\\ CCl:C.CH_3}$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Phenyl-3,4-Dimethylpyrazolon(5) (S. 338) mit $POCl_3$ auf 150—160° (Michaelis, Röhmer, *B.* **31**, 3193; M., Voss, Greiss, *B.* **34**, 1300). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 26°. Kp: 287°. Kp_{13}: 147°. Beim Erhitzen mit C_2H_5Br bezw. C_2H_5J erfolgt Austausch von Chlor gegen Brom bezw. Jod (M., V., Gr.). — Chlorhydrat. Sublimirbar, wird aber durch Wasser sofort zersetzt. — $(C_{11}H_{11}N_2Cl.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 176°.

Chlormethylat $C_{11}H_{11}N_2Cl.CH_3Cl$. Sehr hygroskopische Krystallmasse (M., V., Gr., *B.* **34**, 1301). — $(C_{11}H_{11}N_2Cl.CH_3Cl)_2PtCl_4$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

Jodmethylat $C_{11}H_{11}N_2Cl.CH_3J$. Weisse Krystallblätter (aus Alkohol oder Wasser). Schmelzp.: 235° (M., V., Gr.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Giebt mit alkoholischem Kali 4-Methylantipyrin (S. 338).

1-Nitrophenyl-3,4-Dimethyl-5-Chlorpyrazol $C_{11}H_{10}O_2N_3Cl = NO_2.C_6H_4.N{<}\substack{N{=}C.CH_3\\ CCl:C.CH_3}$. *B.* Aus Phenyldimethylchlorpyrazol (s. o.) durch Nitrirung (M., V., Gr., *B.* **34**, 1302). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether, sehr wenig in Wasser, löslich in conc. Salzsäure (Trennung von der Dinitroverbindung, s. u.). Giebt mit CH_3J eine Verbindung $C_{12}H_{13}O_2N_3J_2$ (gelbrothe Krystalle aus Wasser).

1-Dinitrophenyl-3,4-Dimethyl-5-Chlorpyrazol $C_{11}H_9O_4N_4Cl = (NO_2)_2C_6H_3.N_2C_3(CH_3)_2Cl$. *B.* Aus Phenyldimethylchlorpyrazol (s. o.) durch Nitrirung (M., V., Gr., *B.* **34**, 1302). — Krystalle (aus Alkohol oder Ligroïn). Schmelzp.: 121°. Unlöslich in conc. Salzsäure (Trennung von der Mononitroverbindung, s. o.).

1-Aminophenyl-3,4-Dimethyl-5-Chlorpyrazol $C_{11}H_{12}N_3Cl = NH_2.C_6H_4.N{<}\substack{N{=}C.CH_3\\ CCl:C.CH_3}$. *B.* Durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung (s. o.) mit Zinn und Salzsäure (M., V., Gr., *B.* **34**, 1302). — Weisse Blättchen. Schmelzpunkt: 75—78°. Schwer löslich in Aether und Wasser, leicht in Alkohol.

1-Phenyl-3,4-Dimethyl-5-Brompyrazol $C_{11}H_{11}N_2Br = C_6H_5.N{<}\substack{N{=}C.CH_3\\ CBr:C.CH_3}$. *B.* Aus dem entsprechenden Phenyldimethylchlorpyrazol (s. o.) beim Erhitzen mit Aethylbromid auf 210° (M., V., Gr., *B.* **34**, 1304). — Krystalle. Schmelzp.: 51°. Kp_{100}: 210° bis 220°; Kp: 295°.

Brommethylat $C_{11}H_{11}N_2Br.CH_3Br$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3,4-Dimethyl-5-Chlorpyrazol (s. o.) mit Methylbromid (Hptw. Bd. I, S. 165) auf 100° (M., V., Gr., *B.* **34**, 1305). — Weisse Blättchen (aus Alkohol oder Wasser). Schmelzp.: 230° (unter Zersetzung).

1-Phenyl-3,4-Dimethyl-5-Jodpyrazol $C_{11}H_{11}N_2J = C_6H_5.N{<}\substack{N{=}C.CH_3\\ CJ:C.CH_3}$. *B.* Durch Destillation des zugehörigen Chloräthylats (s. u.) unter vermindertem Druck (M., V., Gr., *B.* **34**, 1305). — Hellgelbe Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 78°. Kp_{25-30}: 180—190°. Löslich in Aether, Alkohol und conc. Salzsäure.

Chloräthylat $C_{11}H_{11}N_2J.C_2H_5Cl + 4H_2O$. *B.* Aus dem Jodäthylat (s. u.) beim Schütteln mit Chlorsilber in heisser wässeriger Lösung (M., V., Gr., *B.* **34**, 1306). — Weisse Prismen. Schmilzt wasserhaltig bei 85°, wasserfrei bei 190°.

Jodäthylat $C_{11}H_{11}N_2J.C_2H_5J$. *B.* Aus 1-Phenyl-3,4-Dimethyl-5-Chlorpyrazol (s. o.) beim Erhitzen mit C_2H_5J auf 100° (M., V., Gr., *B.* **34**, 1306). — Weisse Blättchen. Schmelzp.: 222—223° (unter Zersetzung).

***3,4-Dimethylpyrazolon(5)** $C_5H_8ON_2 = NH{<}\substack{N{=}C.CH_3\\ CO.CH.CH_3}$ (*S. 521*). *B.* Aus Methylbutyrylacetessigsäuremethylester und Hydrazinacetat bei Gegenwart von $CH_3.OH$ (Bouveault, Bongert, *Bl.* [3] **27**, 1103). — Schmelzp.: 256°.

***1-Phenyl-3,4-Dimethylpyrazolon(5)** $C_{11}H_{12}ON_2 = C_6H_5.N<\begin{matrix}N{=}C.CH_3\\CO.CH.CH_3\end{matrix}$ (*S. 521, Z. 22 v. o.*). Liefert beim Erhitzen mit $POCl_3$ auf 150—160° 1-Phenyl-3,4-Dimethyl-5-Chlorpyrazol (S. 337), (MICHAELIS, RÖHMER, *B.* **31**, 3193).

***Verbindungen** $C_{12}H_{14}ON_2$ (*S. 521*). a) ***4-Methylantipyrin, 1-Phenyl-2,3,4-Trimethylpyrazolon(5)** $C_6H_5.N<\begin{matrix}N(CH_3).C.CH_3\\CO—C.CH_3\end{matrix}$ (*S. 521*). *B.* Aus dem Jodmethylat des 1-Phenyl-3,4-Dimethyl-5-Chlorpyrazols (S. 337) durch alkoholisches Kali (M., VOSS, GREINER, *B.* **34**, 1301).

S. 521, Z. 16 v. u. statt: „Phenyldimethylpyrazolon-2-Carbonsäuremethylester" lies: „Phenyldimethyl-5-Oxypyrazol-O-Carbonsäuremethylester".

S. 521, Z. 15 v. u hinter: „210" schalte ein: „vgl. Stolz, J. pr. [2] **55**, *148".*

S. 521, Z. 3 v. u. statt: „5-Pyrazolon-2-Carbonsäuremethylester" lies: „5-Oxypyrazol-O-Carbonsäuremethylester".

S. 521, Z. 3 v. u. hinter: „209" schalte ein: „vgl. Stolz, J. pr. [2] **55**, *148".*

1-Phenyl-3,4-Dimethyl-5-Aethoxypyrazol $C_{13}H_{16}ON_2 = C_6H_5.N<\begin{matrix}N—C.CH_3\\C(O.C_2H_5):C.CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus Methylacetessigsäureäthylester (Spl. Bd. I, S. 242) und Phenylhydrazin in schwefelsaurer Lösung (STOLZ, *J. pr.* [2] **55**, 159 Anm.). — Tafeln. Schmelzp.: 60°.

*S. 522, Z. 1 v. o. statt: „. . . 5-***Pyrazoloncarbonsäure(2)**" *lies:* „**5-Oxypyrazol-O-Carbonsäure**".

S. 522, Z. 2 v. o. Die Structurformel muss lauten: „$C_6H_5.N<\begin{matrix}N—C.CH_3\\C(O.CO_2H):C.CH_3\end{matrix}$".

S. 522, Z. 4 v. o. hinter: „208" schalte ein: „Stolz, J. pr. [2] **55**, *149".*

S. 522, Z. 25 v. u. Die Structurformel muss lauten: „$C_6H_5.N<\begin{matrix}N—C.CH_3\\C(O.CO.C_6H_5):C.CH_3\end{matrix}$".

S. 522, Z. 24 v. u. hinter: „129" schalte ein: „Stolz, J. pr. [2] **55**, *149".*

***Bis-Phenyldimethylpyrazolon** (*S. 522, Z. 22—20 v. u.*). *Der Artikel ist hier zu streichen; vgl. dagegen Hptw. Bd. IV, S. 1265, Z. 20 v. o.*

S. 522, Z. 14 v. u. statt: „-**Methoxyl** . . ." *lies:* „-**Oxymethyl** . . .".

S. 522, Z. 10 v. u. statt: „den Körper $C_{22}H_{18}N_4O_2$" *lies: „Methenyl-Bis-Methylphenylpyrazolon* $C_{21}H_{18}N_4O_2$".

1-Phenyl-2,3,4-Trimethylpyrazolthion(5), Methylthiopyrin $C_{12}H_{14}N_2S = C_6H_5.N<\begin{matrix}N(CH_3).C.CH_3\\CS—C.CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus dem Jodmethylat des 1-Phenyl-3,4-Dimethyl-5-Chlorpyrazols (S. 337) und Kaliumsulfhydrat in absolut-alkoholischer Lösung (MICHAELIS, BINDEWALD, *A.* **320**, 31). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 129°.

1-β-Naphtyl-2,3,4-Trimethylpyrazolthion(5) $C_{16}H_{16}N_2S = C_{10}H_7.N<\begin{matrix}N(CH_3).C.CH_3\\CS—C.CH_3\end{matrix}$. Blättchen. Schmelzp.: 169° (BRAMCAMP, M., *A.* **320**, 32).

1-Phenyl-2,3,4-Trimethylpyrazolselenon(5), Methylselenopyrin $C_{12}H_{14}N_2Se = C_6H_5.N<\begin{matrix}N(CH_3).C.CH_3\\CSe—C.CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus dem Jodmethylat des 1-Phenyl-3,4-Methyl-5-Chlorpyrazols (S. 337) und Kaliumhydroselenid in warmer alkoholischer Lösung (M., STEIN, *A.* **320**, 43). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 172°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform.

Dichlorid $C_{12}H_{14}N_2Cl_2Se$. *B.* Beim Einleiten von Chlorgas in die trockene Chloroform-Lösung des Methylselenopyrins (s. o.) (M., St., *A.* **320**, 44). — Schmelzp.: 207° bis 208°. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

3) ****3,5-Dimethylpyrazol*** $NH<\begin{matrix}N—C.CH_3\\C(CH_3):CH\end{matrix}$ (*S. 522—524*). *B.* Durch 2-stdg. Kochen von 3,5-Dimethylpyrazol-1-Carbonamidin-Nitrat (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1244—1245) mit starker Natronlauge (THIELE, DRALLE, *A.* **302**, 294).

S. 523, Z. 16 v. o. statt: „$C_5H_{11}JN_2$" *lies:* „$C_6H_{11}JN_4$".

4-Nitroso-3,5-Dimethylpyrazol $C_5H_7ON_3 = \begin{matrix}NH.N:C.CH_3\\CH_3.C—C.NO\end{matrix}$. *B.* Aus Nitroso-Acetylaceton (Spl. Bd. I, S. 531) und der berechneten Menge Hydrazinsulfat in wässeriger, mit Na_2CO_3 versetzter Lösung (WOLFF, *A.* **325**, 193). — Blaue Nadeln (aus siedendem

Benzol). Schmelzp.: 128°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser mit blauer Farbe, löslich in Sodalösung und Natronlauge unter Bildung rother Salze. Conc. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen zunächst und bewirken beim Erwärmen Zersetzung. Wasserfreie Salpetersäure oxydirt zum 4-Nitro-3,5-Dimethylpyrazol (s. u.).

4-Nitro-3,5-Dimethylpyrazol $C_5H_7O_2N_3 = \begin{matrix} NH.N:C.CH_3 \\ CH_3.C \quad C.NO_2 \end{matrix}$. *B.* Aus 4-Nitroso-3,5-Dimethylpyrazol (s. o.) durch Einwirkung absoluter Salpetersäure (W., *A.* **325**, 193). — Farblose Nadeln (aus warmem Wasser). Schmelzp.: 124—126°. Leicht löslich in Aether, Alkohol und warmem Wasser. Giebt mit $FeCl_3$ keine charakteristische Farbenreaction.

S. 523, Z. 29 v. o. statt: „717" lies: „719".
S. 523, Z. 15 v. u. hinter: „Knorr" schalte ein: „Combes, Bl. ***50****, 145".*

1-Phenyl-3,5-Dimethyl-4-Nitrosopyrazol $C_{11}H_{11}ON_3 = \begin{matrix} C_6H_5.N.N:C.CH_3 \\ CH_3.C \quad C.NO \end{matrix}$. *B.* Beim Mischen von wässerigen Lösungen gleicher Theile Nitroso-Acetylaceton (Spl. Bd. I, S. 531) und salzsauren Phenylhydrazins (Wolff, *A.* **325**, 192). — Malachitgrüne Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 94°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser, unlöslich in kalter Natronlauge. Wird durch conc. Salzsäure erst gelöst, dann aber bald zersetzt. Conc. Salpetersäure führt in 1-Phenyl-3,5-Dimethyl-4-Nitropyrazol (s. u.) über.

1-Phenyl-3,5-Dimethyl-4-Nitropyrazol $C_{11}H_{11}O_2N_3 = \begin{matrix} C_6H_5.N.N:C.CH_3 \\ CH_3.C \quad C.NO_2 \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-3,5-Dimethyl-4-Nitrosopyrazol (s. o.) durch Einwirkung von conc. Salpetersäure (W., *A.* **325**, 192). — Weisse Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Aether, Wasser und Natronlauge.

1-Benzhydryl-3,5-Dimethylpyrazol $C_{18}H_{18}N_2 = \begin{matrix} (C_6H_5)_2CH.N.N:C.CH_3 \\ CH_3.C = CH \end{matrix}$. *B.* Aus Benzhydrylhydrazin (Spl. zu Bd. IV, S. 976) und Acetylaceton (Spl. Bd. I, S. 530) (Darapsky, *J. pr.* [2] **67**, 172). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 108—109°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Salzsäure. Die Lösung wird durch Natronlauge gefällt.

3,5-Dimethylpyrazol-1-Carbonamid $C_6H_9ON_3 = H_2N.CO.N{<}\begin{matrix} N — C.CH_3 \\ C(CH_3):CH \end{matrix}$. *B.* Bei Einwirkung von Semicarbazid auf Acetylaceton (Spl. Bd. I, S. 530) (Bouveault, *Bl.* [3] **19**, 77; Posner, *B.* **34**, 3980). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 107° bis 108° (B.). Sintert bei 109°, schmilzt bei 111,4—112,4° (P.). Löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser. Beim Versetzen der heissen wässerigen Lösung mit ammoniakalischer $AgNO_3$-Lösung entsteht das Silbersalz des 3,5-Dimethylpyrazols (Hptw. Bd. IV, S. 523).

3,5-Dimethylpyrazol-1-Carbonamidin $\begin{matrix} CH_3.C = N \\ CH:C(CH_3) \end{matrix}{>}N.C(:NH).NH_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1244—1245.*

3,5-Dimethyl-4-Oxypyrazol $C_5H_8ON_2 = NH{<}\begin{matrix} N = C.CH_3 \\ C(CH_3):C.OH \end{matrix}$. *B.* Aus 1 Mol. Triketopentan und 2 Mol. NH_3-freiem Hydrazinhydrat in wässeriger Lösung (Sachs, Röhmer, *B.* **35**, 3318). — Farblose Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 173,5°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

3,5-Dimethylpyrazolsulfonsäure(4) $C_5H_8O_3N_2S = NH{<}\begin{matrix} N — C.CH_3 \\ C(CH_3):C.SO_3H \end{matrix}$. — Baryumsalz. Rhombische Plättchen (Zschimmer, *Z. Kr.* **29**, 231).

Thiodimethylphenylpyrazol $S\left[C{<}\begin{matrix} C(CH_3):N \\ C(CH_3).N.C_6H_5 \end{matrix}\right]_2$, *sowie die entsprechende Dithio- und Trithio-Verbindung s. Hptw. Bd. IV, S. 781.*

S. 524, Z. 24 v. u. hinter: „bei 0°" schalte ein: „$D^{18,4}_4$: 1,05742; n_D: 1,5724 (Nasini, Carrara, G. ***24*** *I, 278.*

7) ***4,4-Dimethylpyrazol*** $\begin{matrix} CH:N \\ (CH_3)_2C.CH \end{matrix}{>}N$. **1-Phenyl-4,4-Dimethyl-3-Chlorpyrazolon(5)** $C_{11}H_{11}ON_2Cl = \begin{matrix} Cl.C=N \\ (CH_3)_2C.CO \end{matrix}{>}N.C_6H_5$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von

1-Phenyl-4,4-Dimethyl-3-Methoxypyrazolon(5) (s. u.) mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. $POCl_3$ auf 150° (MICHAELIS, RÖHMER, *B.* 31, 3013). — Oel. Kp_{12}: 170—172°. Indifferent gegen Wasser. Geht beim Erhitzen mit PCl_5 in 1-Phenyl-3,5-Dichlor-4-Methylpyrazol (S. 338) über, wird aber durch längeres Erhitzen mit $POCl_3$ nicht verändert.

1-Phenyl-4,4-Dimethyl-3-Methoxypyrazolon(5) $C_{12}H_{14}O_2N_2 = \begin{matrix} CH_3O.C{=}N \\ (CH_3)_2C.CO \end{matrix}\!\!>N.C_6H_5$. *B.* Aus 1-Phenyl-3,5-Pyrazoldion (Hptw. Bd. IV, S. 702, Z. 14 v. o.) und CH_3J in alkoholisch-alkalischer Lösung (M., R., *B.* 31, 3010). — Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 70°. Kp: 310°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Wasser. Reducirt in der Wärme FEHLING'sche und Silber-Lösung. Schmeckt bitter. Ueber die physiologische Wirkung vgl.: ROSER, *B.* 31, 3011. Nimmt beim Erwärmen mit Alkalien 1 Mol. H_2O auf unter Bildung einer Verbindung $C_{11}H_{16}O_3N_2$ (s. u.). Beim Erhitzen mit PCl_5 entsteht 1-Phenyl-3-Methoxy-4-Methyl-5-Chlorpyrazol (S. 333), mit $POCl_3$ 1-Phenyl-4,4-Dimethyl-3-Chlorpyrazolon(5) (S. 339—340).

Verbindung $C_{12}H_{16}O_3N_2 = N\!\!<\!\begin{matrix} NH.C_6H_5 \qquad\qquad CO.OH \\ C(O.CH_3).C(CH_3)_2 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} N{<}\!\begin{matrix} N.C_6H_5 \\ \end{matrix} \cdots C(OH)_2 \\ CH_3O.C{-}C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-4,4-Dimethyl-3-Methoxypyrazolon(5) (s. o.) durch Lösen in Natronlauge oder öfteres Abdampfen mit Ammoniak (M., R., *B.* 31, 3011). — Krystalle (aus Petroleumäther oder verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 178°. Geht beim Erhitzen oder gelinden Erwärmen mit $POCl_3$ wieder in 1-Phenyl-4,4-Dimethyl-3-Methoxypyrazolon(5) über.

8) ***3- bezw. 6-Methyldihydropyridazin*** $\begin{matrix} CH{:}C(CH_3).NH \\ CH_2.CH \quad\; N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_2.C(CH_3){:}N \\ CH_2.CH{-\!\!-}N \end{matrix}$.

6-Methyl-1-Phenyldihydropyridazin $C_{11}H_{12}N_2 = \begin{matrix} CH{:}C(CH_3).N.C_6H_5 \\ CH_2\,CH \quad\; N \end{matrix}$. *B.* Aus Lävulinaldehyd (Spl. Bd. I, S. 486) und Phenylhydrazin in essigsaurer, mit 1 Tropfen sehr verdünnter Schwefelsäure versetzter Lösung oder beim Aufbewahren des Lävulinmethylalphenylhydrazons (Spl. Bd. I, S. 486, Z. 8 v. u.) (HARRIES, *B.* 31, 42, 45). — Weiche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 196—197° (vgl. H., *B.* 36, 1934 Anm.). Löslich in ca. 60 Thln. siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser, Ligroïn und Alkalien, leicht löslich in Säuren.

***3-Methylpyridazinon(6)** $C_5H_8ON_2 = \begin{matrix} CH_2.C(CH_3){:}N \\ CH_2.CO{-\!\!-}NH \end{matrix}$ (*S. 525, Z. 21 v. u.*). *B.* Beim Erhitzen von Lävulinsäuresemicarbazon (Spl. Bd. I, S. 828) (v. PECHMANN, *B.* 33, 3338). — *Darst.* Man löst äquimolekulare Mengen Lävulinsäure (Spl. Bd. I, S. 241) und Hydrazinsulfat in der zur Bindung der Schwefelsäure nöthigen Menge Alkali, verdampft die Lösung zur Trockne, extrahirt den Rückstand mit absolutem Alkohol und destillirt das beim Verdampfen des Alkohols hinterbleibende Product (POPPENBERG, *B.* 34, 3263). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 83—84°. Leicht löslich in Wasser.

4. *Basen $C_6H_{10}N_2$ (*S. 525—529*).

1) ****1-Amino-2,5-Dimethylpyrrol*** $NH_2.N\!<\!\begin{matrix} C(CH_3){:}CH \\ C(CH_3){:}CH \end{matrix}$ (*S. 525—526*). *B.* Durch Kochen des 1-Amino-2,5-Dimethylpyrroldicarbonsäure(3,4)-Diäthylesters (S. 357) mit 10%iger Kalilauge bis zur völligen Lösung und Destillation der trockenen Dicarbonsäure (BÜLOW, v. KRAFFT, *B.* 35, 4316). — Schmelzp.: 52—53°. Löslich in organischen Mitteln. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht stechend. Zeigt die Fichtenspahnreaction (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 64, Z. 9—11 v. o.).

***Phenylamino-Dimethylpyrrol** $C_{12}H_{14}N_2 = C_6H_5.NH.N\!<\!\begin{matrix} C(CH_3){:}CH \\ C(CH_3){:}CH \end{matrix}$. *Im Hptw. Bd. IV, S. 525, Z. 15 v. u. irrthümlich als* **Dimethylphenylpyridazin** *bezeichnet.* *B.* Beim Erhitzen des Esters $C_{16}H_{22}O_4N_2$ [erhalten aus Diacetbernsteinsäurediäthylester (Spl. Bd. I, S. 417—418) und Phenylhydrazin] oberhalb 220° (KNORR, *B.* 18, 1568). Beim Erhitzen von Acetonylaceton (Spl. Bd. I, S. 532) mit Phenyhydrazin und Essigsäure (KN., *B.* 22, 170). — *Darst.* Durch Kochen von Acetonylaceton-Bis-Phenylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 781, Z. 6 v. u.) mit alkoholischer Oxalsäurelösung (SMITH, MC COY, *B.* 35, 2169). — Schmelzp.: 92°. Kp: 270° (KN.).

S. 525, Z. 12 v. u. statt: „176°" lies: „276°".

***1-m-Aminotolyl-2,5-Dimethylpyrrol** (*S. 526, Z. 1—5 v. o.*). *Der Artikel ist hier zu streichen, vgl. dagegen Spl. Bd. IV, S. 69, Z. 8—10 v. u.*

N-Benzoylamino-2,5-Dimethylpyrrol $C_{13}H_{14}ON_2 = C_6H_5.CO.NH.N<\begin{smallmatrix}C(CH_3):CH\\ C(CH_3):CH\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Benzoylamino-2,5-Dimethylpyrroldicarbonsäure (S. 357), in Glycerin suspendirt, bis zum Aufhören der CO_2-Entwickelung (BÜLOW, v. KRAFFT, *B.* **35**, 4319). — Schmelzp.: 177—179°. Bei 30 mm Druck nicht unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in organischen Mitteln und in warmer verdünnter Natronlauge. Zeigt die Fichtenspahnreaction.

N-Phenacetylamino-2,5-Dimethylpyrrol $C_{14}H_{16}ON_2 = C_6H_5.CH_2.CO.NH.NC_4H_8$. *B.* Durch Destillation der 1-Phenacetylamino-2,5-Dimethylpyrroldicarbonsäure (S. 358) unter 26 mm Druck (B., v. K., *B.* **35**, 4321). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol, Aether und Ligroïn). Schmelzp.: 110—111°. Leicht löslich, ausser in Ligroïn. Zeigt die Fichtenspahnreaction.

2) ***3-(5-)Propylpyrazol*** $NH<\begin{smallmatrix}N\ \ C.C_3H_7\\ CH:CH\end{smallmatrix} = NH<\begin{smallmatrix}N\ \ \ CH\\ C(C_3H_7):CH\end{smallmatrix}$ (*S. 526*). **3-Propylpyrazolon(5)** $C_6H_{10}ON_2 = \begin{smallmatrix}N.NH.CO\\ C_3H_7.C——CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Butyrylessigsäure-Methyl- oder -Aethylester und Hydrazinhydrat (BOUVEAULT, BONGERT, *Bl.* [3] **27**, 1091; vgl. BON., *C. r.* **133**, 165). — Weisse Krystalle aus Methylalkohol. Schmelzp.: 198° (BOU., BON., *Bl.* [3] **27**, 1097). Schwer löslich in Aether, leichter in heissem Alkohol.

1-Phenyl-3-Propylpyrazolon(5) $C_{12}H_{14}ON_2 = \begin{smallmatrix}N.N(C_6H_5).CO\\ C_3H_7.C\ \ \ \ \ \ CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf C-Butyrylacetylessigsäuremethylester, neben Acetylphenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 663) und Bispropylphenylpyrazolon (Spl. zu Bd. IV, S. 1265) (BON., *C. r.* **132**, 973; BLAISE, *C. r.* **132**, 979). — Weisse Krystalle. Schmelzpunkt: 109—110° (BL.); 108°. Kp_{10}: ca. 200° (BON.). Löslich in Aether, unlöslich in Petroleumäther.

3-Propylpyrazolon(5)-Carbonamid(1) $C_7H_{11}O_2N_3 = \begin{smallmatrix}C_3H_7.C\ \ \ \ \ \ CH_2\\ N.N(CO.NH_2).CO\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Semicarbazid und Butyrylessigsäureäthylester (BL., *C. r.* **132**, 979; BOU., BON., *Bl.* [3] **27**, 1091). — Prismen. Schmelzp.: 189°. Wird in alkoholischer Lösung durch $FeCl_3$ intensiv blau gefärbt.

3) ***3-Methyl-4-Aethylpyrazol*** $NH<\begin{smallmatrix}N-C.CH_3\\ CH:C.C_2H_5\end{smallmatrix}$ (*S. 526*). **1-Phenyl-3-Methyl-4-Aethyl-5-Chlorpyrazol** $C_{12}H_{13}N_2Cl = C_6H_5.N<\begin{smallmatrix}N\ \ C.CH_3\\ CCl:C.C_2H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Phenylmethyläthylpyrazolon(5) (Hptw. Bd. IV, S. 526) durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid (MICHAELIS, VOSS, GREISS, *B.* **34**, 1306). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 40°. Kp_{20}: 175°. Kp: 285°. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazolcarbonsäure(4) (S. 349). — $(C_{12}H_{13}N_2Cl.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Rothe Krystalle. Schmelzp.: 173°. — Das Chlormethylat schmilzt bei 162°, das Brommethylat bei 197°, das Jodmethylat bei 176°.

1-Nitrophenyl-3-Methyl-4-Aethyl-5-Chlorpyrazol $C_{12}H_{12}O_2N_3Cl = NO_2.C_6H_4.N_2C_3(CH_3)(C_2H_5)Cl$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 71°. Liefert bei der Reduction die entsprechende Aminoverbindung (Schmelzp.: 107°) (M., V., GR., *B.* **34**, 1307).

3-Methyl-4-Aethylpyrazolon(5) $C_6H_{10}ON_2 = \begin{smallmatrix}N.NH.CO\\ CH_3.C——CH.C_2H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Condensation von Aethacetessigsäureäthylester (Spl. Bd. I, S. 243) mit Hydrazinhydrat (LOCQUIN, *C. r.* **135**, 110). — Blättchen. Schmelzp.: 190°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether, fast unlöslich in siedendem Benzin.

5) ***3,4,4-Trimethylpyrazol*** $N<\begin{smallmatrix}N=C.CH_3\\ CH.C(CH_3)_2\end{smallmatrix}$ (*S. 526*). ***1-Phenyl-3,4,4-Trimethylpyrazolon(5)** $C_{12}H_{14}ON_2 = C_6H_5.N<\begin{smallmatrix}N=C.CH_3\\ CO.C(CH_3)_2\end{smallmatrix}$ (*S. 526*). [Liefert mit Alkohol und Natrium] 1-Phenyl-3,4,4-Trimethyl-5-Oxypyrazolin (S. 308) (KNORR, JOCHHEIM, *B.* **36**, 1275).

6) ***3,4,5-Trimethylpyrazol*** $NH<\begin{smallmatrix}N\ \ \ C.CH_3\\ C(CH_3):C.CH_3\end{smallmatrix}$ (*S. 527*). **1-Phenyl-3,4,5-Tri-**

methylpyrazol

essigsaurem Ph…
Knorr, Jochem…
3,4,4-Trimethy…
1211, vgl. Kn…
200° (P.) … Kp…
Schmelzp. …
195—198° (K…
Nadeln aus …

3,4,5-Tr…

B. Aus Meth…
Wolff …
Alkohol und …
methylpyra…

10) *Meth…

Methyläthyl…

Methy…

von salzsaur…
tiger Kalilauge…

*Meth…

Durch …

11) 2,…

3,6-Dimeth…

12) 4-…

(CH3)…

Schmelzp…

5. *Bas…

mit Eisessig (W. TRAUBE, SCHALL, *B.* **32**, 3175). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 161°. Schwer löslich in Wasser, leicht in conc. Mineralsäuren.

4,4,6-Trimethyl-1-o-Tolyl-2-Oxydihydropyrimidin (**Anhydrodiaceton-o-tolylharnstoff**) $C_{14}H_{18}ON_2 = \begin{array}{l} HC:C(CH_3).N.C_6H_4.CH_3 \\ (CH_3)_2C—N \quad C.OH \end{array}$. *B.* Durch Einwirkung von HgO auf Diaceton-o-tolylthioharnstoff in Alkohol und Erhitzen des Productes mit Eisessig (W. TR., SCH., *B.* **32**, 3176). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 151°. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser.

Trimethyldihydropyrimidylmercaptan $\begin{array}{l} CH:C(CH_3).NH \\ (CH_3)_2C—N \quad C.SH \end{array}$ = **Anhydrodiacetonthiocarbamid**, *Spl. Bd. I, S. 746.*

4,4,6-Trimethyl-1-Allyl-Dihydropyrimidyl-2-Mercaptan (**Anhydrodiacetonallylthioharnstoff**) $C_{10}H_{16}N_2S = \begin{array}{l} HC:C(CH_3).N.C_3H_5 \\ (CH_3)_2C—N \quad C.SH \end{array}$. *B.* Durch Einwirkung von einem Tropfen Schwefelsäure auf den in heissem Wasser suspendirten Diacetonallylthioharnstoff oder durch Erhitzen des letzteren über den Schmelzpunkt (W. TRAUBE, LORENZ, *B.* **32**, 3159). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 130°. — $Ag.C_{10}H_{15}N_2S$. Hellgrauer krystallinischer Niederschlag. Kaum löslich in Alkohol und Wasser.

4,4,6-Trimethyl-1-Allyl-Dihydropyrimidyl-2-Methylsulfid $C_{11}H_{18}N_2S = \begin{array}{l} HC:C(CH_3).N.C_3H_5 \\ (CH_3)_2C—N—C.S.CH_3 \end{array}$. *B.* Aus dem Anhydrodiacetonallylthioharnstoff (s. o.) und CH_3J in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (W. TR., L., *B.* **32**, 3160). — Stark basisches Oel. Kp_{760}: 159°. Schwerer als Wasser. — $(C_{11}H_{18}N_2S.HCl)_2PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle aus Alkohol.

4,4,6-Trimethyl-1-Phenyl-Dihydropyrimidyl-2-Mercaptan $\begin{array}{l} CH:C(CH_3).N.C_6H_5 \\ (CH_3)_2C—N=C.SH \end{array}$ s. **Anhydrodiacetonphenylthioharnstoff**, *Hptw. Bd. II, S. 446 u. Spl. Bd. II, S. 237.*

6) ***3-(5-)Isobutylpyrazol*** $NH<\begin{array}{l} N \quad C.CH_2.CH(CH_3)_2 \\ CH:CH \end{array}$. **3-Isobutylpyrazolon(5)** $C_7H_{12}ON_2 = NH<\begin{array}{l} N=C.C_4H_9 \\ CO.CH_2 \end{array}$. *B.* Aus Isovalerylessigsäuremethylester und Hydrazinhydrat (BOUVEAULT, BONGERT, *Bl.* [3] **27**, 1092). — Weisse Flitter. Schmelzp.: 239°. Schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in heissem Alkohol.

7) ***3-Methyl-4-Propylpyrazol*** $NH<\begin{array}{l} N—C.CH_3 \\ CH:C.CH_2.CH_2.CH_3 \end{array}$. **4-γ-Chlor-β-oxypropyl-3-Methylpyrazolon(5)** $C_7H_{11}O_2N_2Cl = \begin{array}{l} CH_3.C \quad N \\ Cl.CH_2.CH(OH).CH_2.CH.CO \end{array}>NH$. *B.* Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf α-Aceto-δ-Chlor-γ-Valerolacton (W. TRAUBE, LEHMANN, *B.* **34**, 1981). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 150,5°.

8) ***3-Propyl-4-Methylpyrazol*** $NH<\begin{array}{l} N—C.CH_2.CH_2.CH_3 \\ CH:C.CH_3 \end{array}$. **3-Propyl-4-Methylpyrazolon(5)** $C_7H_{12}ON_2 = \begin{array}{l} N.NH.CO \\ C_3H_7.C—CH.CH_3 \end{array}$. *B.* Aus Methyl-Butyrylessigsäuremethylester und Hydrazinhydrat (BONGERT, *C. r.* **133**, 166; BOUVEAULT, BON., *Bl.* [3] **27**, 1102). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 184°.

1-Phenyl-3-Propyl-4-Methylpyrazolon(5) $C_{13}H_{16}ON_2 = \begin{array}{l} N.N(C_6H_5).CO \\ C_3H_7.C \quad CH.CH_3 \end{array}$. *B.* Aus Methyl-Butyrylessigsäuremethylester und Phenylhydrazin (BON., *C. r.* **133**, 166; BOUV., BON., *Bl.* [3] **27**, 1102). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 100°. Kp_{14}: 200°.

9) ***3-(5-)Methyl-5-(3-)Propylpyrazol*** $\begin{array}{l} CH_3.C.CH:C.CH_2.CH_2.CH_3 \\ N—NH \end{array}$. *B.* Aus Butyrylaceton und Hydrazinacetat (BOUVEAULT, BONGERT, *Bl.* [3] **27**, 1087). Durch Erhitzen von Methylpropylpyrazolcarbonsäure (S. 356) über ihren Schmelzpunkt (BOUV., BON., *Bl.* [3] **27**, 1099). — Farblose zähe Flüssigkeit. Kp_{30}: 136—137°. — Liefert ein flüssiges Benzoylderivat $C_{14}H_{16}ON_2$.

punkt: 136°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Petroleum, ziemlich löslich in siedendem Benzin.

8a. 4,5-Diisobutylglyoxalin $C_{11}H_{20}N_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_4H_9.C.NH}{C_4H_9.C-N}>CH$.

2-Oxyderivat, Diisobutylacetylenmonoureïd $C_{11}H_{20}ON_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_4H_9.C.NH}{C_4H_9.C.NH}>CO$. *B.* Durch Erhitzen von Isovaleroïn mit Harnstoff und Alkohol auf 140° (Basse, Klinger, *B.* **31**, 1223). — Nadeln (aus Benzol oder verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 182—183°. Schwer löslich in Wasser.

2-Sulfhydrylderivat, α,β-Diisobutyl-μ-Mercaptoimidazol $C_{11}H_{20}N_2S = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_4H_9.C.NH}{C_4H_9.C-N}>C.SH$. *B.* Durch Erhitzen von Isovaleroïn mit Thioharnstoff und Alkohol auf 140° (B., Kl., *B.* **31**, 1223). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol), die sich bei 230° bräunen, bei 290° aber noch nicht schmelzen.

9. *Basen $C_{12}H_{22}N_2$ (*S. 533*).

2) ***2,5-Di-n-butyl-Dihydropyrazin*** $C_4H_9.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:N}{N:CH}>CH.C_4H_9$. **3,6-Dioxyderivat, 2,5-Dibutyl-3,6-Diketopiperazin** $C_{12}H_{22}O_2N_2 = C_4H_9.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.NH}{NH.CO}>CH.C_4H_9$. *B.* Durch 24-stdg. Erhitzen von inactivem α-Amino-n-Capronsäureäthylester auf 180° bis 190° (E. Fischer, *B.* **34**, 450). — Blättchen (aus etwa 80 Thln. Alkohol). Schmelzp.: 268° (corr.).

3) ***2,5-Diisobutyl-Dihydropyrazin*** $C_4H_9.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:N}{N:CH}>CH.C_4H_9$. **2,5-Diisobutyl-3,6-Diketopiperazin** $C_4H_9.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.CO}{CO.NH}>CH.C_4H_9$ *ist das* **Leucinimid**, *Spl. Bd. I, S. 661—662.*

*Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-4}N_2$ (*S. 533—549*).

2. *Säuren $C_4H_4O_2N_2$ (*S. 534*).

1) ***Pyrazolcarbonsäure(3 bezw. 5)*** $NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\quad C.CO_2H}{CH:CH} = NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\qquad CH}{C(CO_2H):CH}$ (*S. 534*). *B.* {.... (Knorr, Macdonald, ...}: D.R.P. 74619; *Frdl.* **III**, 438; vgl. auch Rothenburg, *J. pr.* [2] **52**, 46). Durch Einwirkung von Brom auf Pyrazolin-3(5)-Carbonsäuremethylester, welcher aus Acrylsäuremethylester und Diazomethan entsteht, und Verseifen des Productes mit conc. Salzsäure (v. Pechmann, Burkhard, *B.* **33**, 3595). Durch Erwärmen von Amino-5(3)-Phenylpyrazol mit Kaliumpermanganat in Sodalösung (Buchner, Hachumian, *B.* **35**, 41). — Schmilzt bei 210—212° und spaltet sich wenige Grade höher in Pyrazol (S. 313) und Kohlensäure (B., H.). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether und Eisessig, unlöslich in Benzol und $CHCl_3$. — $Cu.C_4H_4O_2N_2 = N_2C_3H_3.CO_2.Cu.OH$. Blaue mikroskopische Blättchen. Schwer löslich (B., H.). — $Ag.C_4H_3O_2N_2$. Niederschlag (R.).

1-Methylpyrazolcarbonsäure(3) $C_5H_6O_2N_2 = CH_3.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N-C.CO_2H}{CH:CH}$. *B.* Durch Oxydation von 1,3-Dimethylpyrazol (S. 317) mit $KMnO_4$ (Jowett, Potter, *Soc.* **83**, 469). — Krystalle. Schmelzp.: 222°. Fast unlöslich in kaltem, mässig löslich in heissem Wasser.

2) ***Pyrazolcarbonsäure(4)*** $NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\quad CH}{CH:C.CO_2H}$ (*S. 534*). *B.* Man reducirt das Nitrirungsproduct des 4-Phenylpyrazols und oxydirt dann mit Kaliumpermanganat; Ausbeute gering (Behaghel, Buchner, *B.* **35**, 35).

***1-Phenylpyrazolcarbonsäure(4)** $C_{10}H_8O_2N_2 = C_6H_5.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\quad CH}{CH:C.CO_2H}$ (*S. 534*). Sublimirt theilweise beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser (W. Wislicenus, Bindemann, *A.* **316**, 36)

Methylester $C_{11}H_{10}O_2N_2 = C_{10}H_7N_2O_2(CH_3)$. *B.* Aus dem Phenylhydrazon des Formylessigsäuremethylesters bei wiederholter Destillation im Vacuum oder, neben einer

Verbindung $C_{11}H_{10}O_4N_4$ (Schmelzp.: 183—184°), beim Kochen mit Toluol (W. W., Bl., *A.* **316**, 44). — Nadeln (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 128—129°.

Aethylester $C_{12}H_{12}O_2N_2 = C_{10}H_7N_2O_2(C_2H_5)$. *B.* Aus dem Phenylhydrazon des Formylessigsäureäthylesters durch wiederholte Destillation im Vacuum (W. W., Bl., *A.* **316**, 35). — Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 96—97°. Giebt weder in Alkohol, noch in H_2SO_4 gelöst mit $FeCl_3$ charakteristische Färbungen.

8) ****Pyrazolcarbonsäure(5)*** *ist identisch mit* ***Pyrazolcarbonsäure(3)*** (s. S. 346 sub 1). *Die Angaben im Hptw. Bd. IV, S. 534, Z. 26—23 v. u. sind daher zu streichen.*

3. *Säuren $C_4H_4O_3N_2$ (*S. 534—537*).

1) ****Pyrazolon(5)-Carbonsäure(3)*** $NH<\begin{matrix}N{=}C.CO_2H\\ CO.CH_2\end{matrix}$ (*S. 534—536*). *B.* Bei der Einwirkung von Diamidhydrat auf freie Oxalessigsäure (Spl. Bd. I, S. 372) in Alkohol (Fenton, Jones, *Soc.* **79**, 584).

***Säuren** $C_{10}H_8O_3N_2$ (*S. 535—536*). *Die im Hptw. Bd. IV, sub a) als* **1-Phenylpyrazolon(5)-Carbonsäure(3)** $C_6H_5.N<\begin{matrix}N{=}C.CO_2H\\ CO.CH_2\end{matrix}$ *und sub b) als* **1-Phenyl-5-Oxypyrazolcarbonsäure(3)** $C_6H_5.N<\begin{matrix}N{=\!=}\,C.CO_2H\\ C(OH):CH\end{matrix}$ *aufgeführten beiden Säuren sind identisch.* *B.* In der Kälte aus Phenylhydrazin und überschüssiger Acetylendicarbonsäure (Spl. Bd. I, S. 347) in wässeriger Lösung oder in Eisessig aus den berechneten Mengen (Leighton, *Am.* **20**, 679). — Verwendung der Säure und ihres p-Nitroderivats für Azo- (bezw. Hydrazon)-Farbstoffe: Oehler, D.R.P. 109914; *C.* **1900** II, 800; Höchster Farbw. D.R.P. 134162; *C.* **1902** II, 918.

S. 535, Z. 5 v. u. statt: „A. ***236****" lies: „A.* ***246****".*

S. 536, Z. 4 v. o. füge hinzu: „Schmelzp.: 252—253°. Verliert schon von 230° an CO_2 *(Walker, Am.* ***14****, 588). Die wässerige Lösung wird von* $FeCl_3$ *blau gefärbt".*

S. 536, Z. 12—16 v. o. sind zu streichen.

1-p-Aminophenylpyrazolon(5)-Carbonsäure(3) $C_{10}H_9O_3N_3 = NH_2.C_6H_4.N<\begin{matrix}N{=}C.CO_2H\\ CO.CH_2\end{matrix}$. *B.* Durch Condensation von p-Acetaminophenylhydrazin (Spl. zu Bd. IV, S. 1126) mit Oxalessigester (Spl. Bd. I, S. 372) und darauf folgende Behandlung mit Natronlauge (Oe., D.R.P. 108634; *C.* **1900** I, 1212). — Verwendung zur Darstellung einfacher oder gemischter Disazofarbstoffe durch Combination mit Tetrazoverbindungen der p-Diamine: Oe.

***1-p-Sulfophenylpyrazolon(5)-Carbonsäure(3), Tartrazinogensulfonsäure** $C_{10}H_8O_6N_2S = HO_3S.C_6H_4.N<\begin{matrix}N{=}C.CO_2H\\ CO.CH_2\end{matrix}$ (*S. 536*). Kuppelung mit Diazokörpern zu Azofarbstoffen: H. F., D.R.P. 117575, 134162; *C.* **1901** I, 486; **1902** II, 918.

1-Phenyl-2-Methylpyrazolon(5)-Carbonsäure(3) $C_{11}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5.N<\begin{matrix}N(CH_3).C.CO_2H\\ CO{-\!-\!-}CH\end{matrix}$. *B.* Durch Verseifen ihres Aethylesters (s. u.) (H. F., D.R.P. 69883; *Frdl.* III, 934). — Geht bei 190—200° in 1-Phenyl-2-Methylpyrazolon(5) (S. 315) über. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung roth und fällt beim Kochen einen rothen Niederschlag. Salpetrige Säure ist ohne Einwirkung.

Aethylester $C_{13}H_{14}O_3N_2 = C_{11}H_9N_2O_3.C_2H_5$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von 1-Phenylpyrazolon(5)-Carbonsäure(3)-Aethylester (Hptw. Bd. IV, S. 536) mit CH_3J und Methylalkohol auf 150° (H. F., D.R.P. 69883; *Frdl.* III, 933). — Krystalle aus Essigester-Ligroïn. Schmelzp.: 86°. In heissem Wasser schwerer löslich, als in kaltem. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung roth. Ferrocyanwasserstoff fällt einen weissen krystallinischen Niederschlag. $NaNO_2$ ist in wässeriger Lösung ohne Einwirkung.

S. 536, Z. 15, 9, 6 und 5 v. u. statt: „Isopyrazolon ..." lies: „Pyrazolon ...".

S. 537, Z. 14—17 v. o. sind zu streichen.

3) ****Methylfurazancarbonsäure*** $\begin{matrix}H_3C.C:N\\ HO_2C.C:N\end{matrix}>O + H_2O$ (*S. 537*). Giebt bei anhaltendem Kochen mit Natronlauge Propanoxim(2)-Säure (Spl. Bd. I, S. 181) (Ehrstein, *Ar.* **236**, 152).

4-Monoxim $NH<{N{=}C.CO_2H \atop CO.C{:}N.OH}$ *s.* **4-Isonitrosopyrazolon-3-Carbonsäure,** *Hptw. Bd. IV, S. 535, Z. 18—32 v. o.*

5-Monoxim des 1-Phenylderivats, 5-Isonitroso-1-Phenyl-Pyrazolon(4)-Carbonsäure(3) $C_{10}H_7O_4N_3 = {CO.C{:}NOH \atop HO_2C.C{=}N}{>}N.C_6H_5$. *B.* Beim Ansäuern einer mit $NaNO_2$ versetzten alkalischen Lösung der 1-Phenyl-4-Oxypyrazolcarbonsäure(3) (S. 348) (Wolff, Festio, *A.* 313, 16). — Hellrothe, getrocknet dunkelrothe Nadeln (aus heissem verdünnten Alkohol), die wahrscheinlich 1 Mol. H_2O enthalten. Zersetzt sich bei 190—192°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Sodalösung, schwer in Aether und Chloroform.

6. *Säuren $C_5H_6O_2N_2$ (*S. 538—539*).

1) ***3(5)-Methylpyrazolcarbonsäure(4)*** ${CH_3.C.NH \atop HO_2C.C.CH}{>}N$ (*S. 538*). *B.* Durch Einwirkung von Brom auf die ätherische Lösung von 3-Methylpyrazolindicarbonsäure(4,5)-Dimethylester, welcher aus Citraconsäure- oder Mesaconsäure-Dimethylester und Diazomethan entsteht, und Kochen des Products mit conc. Salzsäure (v. Pechmann, Burkard, *B.* 33, 3598). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 225° (unter Zersetzung). Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und 5-Methylpyrazol (S. 333).

***1-Phenyl-3-Methylpyrazolcarbonsäure(4)** $C_{11}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5.N<{N{=}C.CH_3 \atop CH{:}C.CO_2H}$ (*S. 538*). *B.* Durch Destillation von 1-Phenyl-3-Methylpyrazoldicarbonsäure(4,5) (S. 354), neben 1-Phenyl-3-Methylpyrazol (S. 317) (Bülow, *B.* 33, 3269). Aus 1-Phenyldimethylpyrazol (vgl. S. 337) durch Oxydation (Balbiano, *G.* 28 I, 387). — Schmelzp.: 194—195° (Ba.); 192,5—193° (Bü.). Wird durch weitere Oxydation nur wenig angegriffen.

1-Phenyl-5-Methylpyrazolcarbonsäure(4) *und* **1-Tolyl-5-Methylpyrazolcarbonsäure(4)** *s. Hptw. Bd. IV, S. 539 u. Spl. Bd. IV, S. 350.*

1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazolcarbonsäure(4) $C_{11}H_9O_2N_2Cl = C_6H_5.N<{N{=}C.CH_3 \atop CCl{:}C.CO_2H}$. *B.* Aus 1-Phenyl-3,4-Dimethyl-5-Chlorpyrazol (S. 337) oder 1-Phenyl-3-Methyl-4-Aethyl-5-Chlorpyrazol (S. 341) durch Oxydation mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung (Michaelis, Voss, Greiss, *B.* 34, 1303, 1307). — Blättrige Krystalle. Schmelzp.: 228—229°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Durch Erhitzen auf 230—240° erfolgt Spaltung in CO_2 und 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol (S. 318).

Chlorid $C_{11}H_8ON_2Cl_2 = C_{10}H_8N_2Cl(COCl)$. Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 85° (M., V., G., *B.* 34, 1304).

Amid $C_{11}H_{10}ON_3Cl = C_{10}H_8N_2Cl(CO.NH_2)$. Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 188°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether (M., V., G., *B.* 34, 1305).

2) ***3-Methylpyrazolcarbonsäure(5)*** $NH<{N \quad C.CH_3 \atop C(CO_2H){:}CH}$ (*S. 538—539*). *B.* {Man trägt .... Natriumacetonoxalester .... (Knorr, *A.* 279, 217}; D.R.P. 74619; *Frdl.* III, 938). — $Sr(C_5H_5O_2N_2)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Triklin. D^{19}: 1,755 (Eppler, *Z. Kr.* 30, 142). — $Ba(C_5H_5O_2N_2)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Trikline Tafeln. D^{23}: 1, 899 (E., *Z. Kr.* 30, 141).

3) ***4-Methylpyrazolcarbonsäure(3)*** $NH<{N{=}C.CO_2H \atop CH{:}C.CH_3}$ (*S. 539*). *B.* Durch 1-stdg. Kochen der Ester (s. u.) mit conc. Salzsäure (v. Pechmann, Burkard, *B.* 33, 3593). — Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 218—220°. Unzersetzt flüchtig. Wird aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure nicht gefällt. Löslich in Mineralsäuren. Durch Destillation mit Kalk entsteht 4-Methylpyrazol (S. 333).

Methylester $C_6H_8O_2N_2 = C_5H_5N_2O_2.CH_3$. *B.* Durch Oxydation des 4-Methylpyrazolin-3(5)-Carbonsäuremethylesters, welcher aus Crotonsäure- oder Isocrotonsäure-Methylester durch Einwirkung von Diazomethan entsteht, mit Brom (v. P., B., *B.* 33, 3592). — Krystallpulver. Schmelzp.: 170—171°. Löslich in verdünnten Alkalien und Mineralsäuren. — Der entsprechende Aethylester schmilzt bei 156—158°.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 539, Z. 8—12 v. o. aufgeführte **1-Phenyl-4-Methyl-Pyrazolcarbonsäure(3)** *von* Balbiano *und* Severini *ist ein Gemenge von 1-Phenyl-3-Methylpyrazolcarbonsäure(4)* (s. o.) *und 1-Phenyl-5-Methylpyrazolcarbonsäure(4)* (S. 350) *und daher zu streichen* (Balbiano, *G.* 28 I, 388).

Benzal-Pyrazolonessigsäurehydrazid $C_{12}H_{12}O_2N_4 = C_3H_3N_2O(CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_5)$. *B.* Aus den Componenten beim Schütteln mit Wasser (C., K., *J. pr.* [2] **64**, 345). — Mikrokrystallinisches Pulver. Schmelzp.: 190° (unter Zersetzung). Zersetzt sich beim Kochen mit Benzol und Alkohol.

m-Nitrobenzal-Pyrazolonessigsäurehydrazid $C_{12}H_{11}O_4N_5 = C_3H_3N_2O.CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_4.NO_2$). Schmilzt über 145° unter Zersetzung (C., K., *J. pr.* [2] **64**, 346).

Cinnamyliden-Pyrazolonessigsäurehydrazid $C_{14}H_{14}O_2N_4 = C_3H_3N_2O(CH_2.CO.NH.N:CH.CH:CH.C_6H_5)$. Hellgelbes mikrokrystallinisches Pulver. Schmilzt über 145° unter Zersetzung.

o-Oxybenzal-Pyrazolonessigsäurehydrazid $C_{12}H_{12}O_3N_4 = C_3H_3N_2O(CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_4.OH)$. Farbloses mikrokrystallinisches Pulver. Schmelzp.: 200° (unter Zersetzung). Verharzt leicht (C., K., *J. pr.* [2] **64**, 346).

1-Phenylpyrazolon(5)-Essigsäure(3) $C_{11}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5.N<\begin{matrix}N{=}C.CH_2.CO_2H\\ CO.CH_2\end{matrix}$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 540, Z. 24 v. o. und Spl. Bd. IV, S. 350.*

1-p-Aethoxyphenylpyrazolon(5)-Essigsäure(3) $C_{13}H_{14}O_4N_2 = C_2H_5.O.C_6H_4.N<\begin{matrix}N{=}C.CH_2.CO_2H\\ CO.CH_2\end{matrix}$. *B.* Aus Acetondicarbonsäure und p-Aethoxyphenylhydrazin bei Gegenwart von Salzsäure (Höchster Farbw., D.R.P. 68159; *Frdl.* III, 933). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei 164° unter Entwickelung von CO_2 und Uebergang in 1-p-Aethoxyphenyl-3-Methylpyrazolon. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und verdünnten Säuren.

1-Acetylpyrazolon(5)-Essigsäure(3)-Aethylester $C_9H_{12}O_4N_2 = CH_3.CO.N<\begin{matrix}N{=}C.CH_2.CO_2.C_2H_5\\ CO.CH_2\end{matrix}$. *B.* Aus dem Pyrazolonessigsäure-Aethylester (S. 350) durch Acetanhydrid (Curtius, Kufferath, *J. pr.* [2] **64**, 339). — Mikrokrystallinisches Pulver. Schmelzp.: 116—117°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

4-Isonitrosopyrazolon(5)-Essigsäure(3)-Aethylester $C_7H_9O_4N_3 = NH<\begin{matrix}N{=}C.CH_2.CO_2.C_2H_5\\ CO.C:N.OH\end{matrix}$. *B.* Aus der wässerigen Lösung des Pyrazolonessigsäure-Aethylesters (S. 350) durch gasförmige salpetrige Säure (Curtius, Kufferath, *J. pr.* [2] **64**, 340). — Goldgelbe Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 114—115,5°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Giebt mit Zinkstaub und Eisessig in alkoholischer Lösung ein farbloses Reductionsproduct, das sich sehr leicht wieder oxydirt. — $Ag.C_7H_8O_4N_3$. Ziegelrothes explosives Pulver. Ziemlich löslich in Eisessig, schwer in Wasser.

4-Isonitrosopyrazolon(5)-Essigsäure(3)-Anilid $C_{11}H_{10}O_3N_4 = NH<\begin{matrix}N{=}C.CH_2.CO.NH.C_6H_5\\ CO.C:N.OH\end{matrix}$. *B.* Aus Isonitrosopyrazolonessigsäureazid (s. u.) durch kaltes Anilin (C., K., *J. pr.* [2] **64**, 348). — Braunes Pulver. Schmelzp.: über 165° (unter Zersetzung). Zersetzt sich beim Erhitzen mit Alkohol und Wasser.

4-Isonitrosopyrazolon(5)-Essigsäure(3)-Azid $C_5H_4O_3N_6 = NH<\begin{matrix}N{=}C.CH_2.CO.N_3\\ CO.C:N.OH\end{matrix}$. *B.* Aus salzsaurem Pyrazolonessigsäurehydrazid (S. 350) durch $NaNO_2$ in kalter wässeriger Lösung (C., K., *J. pr.* [2] **64**, 347). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 97—98°. Ziemlich schwer löslich in Benzol. Zersetzt sich sehr schnell beim Aufbewahren oder Umkrystallisiren. Explodirt in der Hitze. Giebt mit verdünnten Alkalien eine vergängliche, tiefrothe Färbung. Lässt sich nicht in ein Urethan oder Harnstoffderivat überführen.

4-Aethylisonitrosopyrazolon(5)-Essigsäure(3)-Aethylester $C_9H_{13}O_4N_3 = NH<\begin{matrix}N{=}C.CH_2.CO_2.C_2H_5\\ CO.C:N.O.C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Aus dem Silbersalz des Isonitrosopyrazolonessigesters (s. o.) durch siedendes C_2H_5J (C., K., *J. pr.* [2] **64**, 342). — Gelbe Täfelchen (aus einem Gemisch von Alkohol, Ligroïn und Toluol). Schmelzp.: 116—117°. Sehr leicht löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Ligroïn.

5) ***4-Methylimidazolon(2)-Carbonsäure(5)*** $\begin{matrix}CH_3.C.NH\\ HO_2C.C.NH\end{matrix}{>}CO$. **Aethylester** $C_7H_{10}O_3N_2 = C_5H_5N_2O_3.C_2H_5$. *B.* Beim Eindampfen einer wässerigen Lösung von α-Aminoacetessigsäureäthylester-Hydrochlorid und KCNO (Gabriel, Posner, *B.* **27**, 1144). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 220—221°.

8. *Säuren $C_5H_6O_2N_2S$ (*S. 541—543*).

2) *****μ-Methyl-β-Aminothiazol-α-Carbonsäure*** $NH_2.C<\begin{matrix}S\text{———}C.CH_3\\ C(CO_2H)\,\ddot{N}\end{matrix}$ (*S. 542-543*).

***Anhydroderivat des Harnstoffs, μ-Methyl-β-Oxythiazol-α-Carbonsäureureïd** (**Aethenylthiouramil**) $C_6H_5O_2N_3S = CO<\begin{matrix}NH\text{—}\ddot{C}.S\\ NH.CO.C.N\end{matrix}>C.CH_3$ (*S. 542*). *B.* Bei halbstündigem Kochen von 1 Thl. Sulfhydrylaminouracil (Spl. Bd. I, S. 768) mit 30 Thln. Essigsäureanhydrid (E. Fischer, Ach, *A.* **288**, 167). — Schmelzp.: 220—221° (rasch erhitzt). Giebt mit Chlorwasser die Murexidprobe.

4) ***2-Mercapto-4-Methylimidazolcarbonsäure(5)*** $\begin{matrix}CH_3.C\text{—}N\\ HO_2C.\ddot{C}.NH\end{matrix}>C.SH$. **Aethylester** $C_7H_{10}O_2N_2S = \begin{matrix}CH_3.C\text{—}N\\ C_2H_5O.CO.\ddot{C}.NH\end{matrix}>C.SH = \begin{matrix}CH_3.C.NH\\ C_2H_5O.CO.\ddot{C}\text{—}N\end{matrix}>C.SH$. *B.* Beim Eindampfen einer wässerigen Lösung äquimolekularer Mengen α-Aminoacetessigsäureäthylester und KCNS (Gabriel, Posner, *B.* **27**, 1144). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 229° (unter Zersetzung).

10. *Säuren $C_5H_4O_4N_2$ (*S. 543—545*).

1) *****Pyrazoldicarbonsäure(3,4)*** $NH<\begin{matrix}N{=}C.CO_2H\\ CH{:}\dot{C}.CO_2H\end{matrix}$ (*S. 543*), *identisch mit* ***Pyrazoldicarbonsäure(4,5)*** $N<\begin{matrix}NH.\ddot{C}.CO_2H\\ CH.\ddot{C}.CO_2H\end{matrix}$. *Vgl. unten sub Nr. 3.*

***1-Phenyl-Pyrazoldicarbonsäure(3,4)** $C_{11}H_8O_4N_2 = C_6H_5.N<\begin{matrix}N{=}C.CO_2H\\ CH{:}\dot{C}.CO_2H\end{matrix}$.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 543, Z. 25—19 v. u. über diese Säure und ihren Dimethylester enthaltenen Angaben sind zu streichen, vgl. Balbiano, *G.* **28** I, 385).

Ueber die wirkliche 1-Phenylpyrazoldicarbonsäure(3,4) und Derivate s. Hptw. Bd. IV, S. 544, Z. 25—37 v. o. und Spl. Bd. IV, S. 352—353 sub Nr. 3.

2) *****Pyrazoldicarbonsäure(3,5)*** $NH<\begin{matrix}N\text{———}C.CO_2H\\ C(CO_2H){:}\dot{C}H\end{matrix}$ (*S. 543—544*). *B.* {Bei der Oxydation von 3-Methylpyrazol-5-Carbonsäure . . . (Knorr, ...}; D.R.P. 74619; *Frdl.* III, 938). Durch Oxydation von in $^1/_{10}$-*n*-Kali gelöster 3(5) Dipyrazyläthan 3(5)-Dicarbonsäure mit $KMnO_4$ (Gray, *B.* **33**, 1223). — Monokline Nadeln mit $1H_2O$. Schmelzpunkt: 289°. D^{125}: 1,626 (Eppler, *Z. Kr.* **30**, 139). — *$K.C_5H_3O_4N_2$. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ca(C_5H_3O_4N_2)_2 + nH_2O$. Triklin. D^{38}: 1,678 (E., *Z. Kr.* **30**, 140).

3) *****Pyrazoldicarbonsäure(4,5)*** $NH<\begin{matrix}N\text{———}CH\\ C(CO_2H){:}\dot{C}.CO_2H\end{matrix}$ (*S. 544*) bezw. ***Pyrazoldicarbonsäure(3,4)***, vgl. oben sub Nr. 1. *B.* Durch Erwärmen des Pyrazolindimethylen-Pikrylacetats mit verdünnter Salpetersäure (v. Pechmann, *B.* **33**, 630). Durch Kochen des Triacetylderivats des 5,6-Dioxy-1,4-Diketonaphtodihydropyrazols mit 13%iger Salpetersäure (v. P., Seel, *B.* **32**, 2299). Durch Kochen von Pyrazolindicarbonsäure(4,5)-Dimethylester (S. 311) mit 20%iger Salpetersäure oder Oxydation dieses Esters mit Brom zum Pyrazol-4,5-Dicarbonsäure-Dimethylester (s. u.) und Verseifen des letzteren (v. P., S.). — Nadeln mit 1 Mol. H_2O aus verdünnter Salpetersäure, die an der Luft verwittern. Schmelzp.: 260° (unter Gasentwickelung). Die Lösung in wenig siedendem Wasser gesteht beim Abkühlen zu einer durchsichtigen Gallerte. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in $CHCl_3$.

Dimethylester $C_7H_8O_4N_2 = N_2C_3H_2(CO_2.CH_3)_2$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf in $CHCl_3$ gelösten Pyrazolindicarbonsäure(4,5)-Dimethylester (S. 311) bei 0° (v. P., S., *B.* **32**, 2300). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 141°.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 544, Z. 24—31 v. o. als **1-Phenylpyrazoldicarbonsäure(4,5)** *aufgeführte Säure ist als* **1-Phenylpyrazoldicarbonsäure(3,4)** $C_{11}H_8O_4N_2 = C_6H_5.N<\begin{matrix}N{=}C.CO_2H\\ CH{:}\dot{C}.CO_2H\end{matrix}$ *erkannt.* Vgl. Balbiano, *G.* **28** I, 385. — Schmelzp.: 284° (unter Zersetzung) (B.).

***Dimethylester der 1-Phenylpyrazoldicarbonsäure(3,4)** $C_{13}H_{12}O_4N_2 = C_{11}H_6N_2O_4(CH_3)_2$ (*S. 544, Z. 26 v. u.*). Schmelzp.: 97—98° (B., *G.* **28** I, 386).

Die im Hptw. Bd. IV, S. 544, Z. 24 v. u. aufgeführte **Dibromphenylpyrazoldicarbonsäure** *ist* **1-Bromphenyl-5-Brompyrazoldicarbonsäure(3,4)** $C_6H_4Br.N<\overset{N=C.CO_2H}{CBr:C.CO_2H}$ (BALBIANO).

S. 544, Z. 22 v. u. statt: „G. [I]" lies: „G. 23 I".

***1-Phenylpyrazoldicarbonsäure(4,5)** $C_{11}H_8O_4N_2 = C_6H_5.N<\overset{N=CH}{C(CO_2H):C.CO_2H}$ (*S. 544, Z. 20 v. u.*). (*Nicht identisch mit der S. 544, Z. 24—31 v. o. aufgeführten Säure.*) *B.* Durch Oxydation der 1-Phenyl-5-Methylpyrazolcarbonsäure(4) (S. 350) (B., *G.* **23** I, 388). — Schmelzp.: 216°.

5) ***4-Ketopyrazolon(5)-Essigsäure(3)*** $NH<\overset{N=C.CH_2.CO_2H}{CO.CO}$. Derivate des 4-Oxims *s. Derivate der* **4-Isonitrosopyrazolon(5)-Essigsäure(3)**, *S. 351.*

13. *Säuren $C_6H_8O_2N_2$ (*S. 545—546*).

1) ****3,5-Dimethylpyrazolcarbonsäure(4)*** $NH<\overset{N=C.CH_3}{C(CH_3):C.CO_2H}$ (*S. 545—546*).

***1-Phenyl-3,5-Dimethylpyrazolcarbonsäure(4)** $C_{12}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5.N<\overset{N=C.CH_3}{C(CH_3):C.CO_2H}$ (*S. 546*). Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung ein Gemisch von 1-Phenyl-3-Methylpyrazoldicarbonsäure(4,5) (S. 354) und 1-Phenyl-5-Methylpyrazoldicarbonsäure(3,4) (s. u.) (BÜLOW, *B.* **33**, 3267).

2) ***Pyrazolpropionsäure(3 bezw. 5)*** $NH<\overset{N=C.CH_2.CH_2.CO_2H}{CH:CH}$ oder $N<\overset{NH.C.CH_2.CH_2.CO_2H}{CH.CH}$. **1-Phenylderivat** $C_{12}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5.N_2C_3H_2(CH_2.CH_2.CO_2H)$. *B.* Durch Erhitzen der 1-Phenylpyrazolcarbonsäure-Propionsäure (S. 356) auf 200—210° (W. WISLICENUS, GOLDSTEIN, MÜNZESHEIMER, *B.* **31**, 625). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 120°. Kp_{30}: 235°. Die Dämpfe reizen die Schleimhäute stark und färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv kirschroth. — $Ag.C_{12}H_{11}O_2N_2$. Weisser krystallinischer Niederschlag.

α-Methyl-μ-Aminothiazol-β-Essigsäure $C_6H_8O_2N_2S = NH_2.C<\overset{N.C.CH_3}{S.C.CH_2.CO_2H}$ *s. Spl. Bd. I, S. 745.*

16. *Säuren $C_6H_6O_4N_2$ (*S. 547*).

1) ****5-Methylpyrazoldicarbonsäure(3,4)*** $NH<\overset{N=C.CO_2H}{C(CH_3):C.CO_2H}$ bezw. ***3-Methylpyrazoldicarbonsäure(4,5)*** $NH<\overset{N=C.CH_3}{C(CO_2H):C.CO_2H}$ (*S. 547*). **1-Phenyl-5-Methylpyrazoldicarbonsäure(3,4)** $C_{12}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5.N<\overset{N=C.CO_2H}{C(CH_3):C.CO_2H}$. *Die im Hptw. befindlichen Angaben sind zu streichen, da sie sich auf ein nicht einheitliches Product beziehen* (vgl. BÜLOW, *B.* **33**, 3267; STOLZ, *B.* **33**, 263). *B.* Neben 1-Phenyl-3-Methylpyrazoldicarbonsäure(4,5) (S. 354) durch Oxydation von 1-Phenyl-3,5-Dimethylpyrazolcarbonsäure(4) (s. o.) mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung (B., *B.* **33**, 3267). Durch Verseifen ihres Diäthylesters (s. u.) (B., SCHLESINGER, *B.* **32**, 2889). Durch Kochen des Benzolazodiacetbernsteinsäureesters (Spl. zu Bd. IV, S. 1475) mit verdünnter Natronlauge (B., SCH.). — Kryställchen. Schmelzp.: 247°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Aether. Liefert bei vorsichtigem Destilliren 1-Phenyl-5-Methylpyrazolcarbonsäure(4) (S. 350), neben etwas 1-Phenyl-5-Methylpyrazol (S. 334) (ST., *B.* **33**, 264). — Saures NH_4-Salz. Rhombische Tafeln. — $Ag.C_{12}H_9O_4N_2$.

4(?)-Monoäthylester $C_{14}H_{14}O_4N_2 = (C_6H_5)N_2C_2(CH_3)(CO_2H)(CO_2.C_2H_5)$. *B.* Durch vorsichtiges Verseifen des Benzolazodiacetbernsteinsäureesters (Spl. zu Bd. IV, S. 1475) (ST., *B.* **33**, 264). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 185°.

Diäthylester $C_{16}H_{18}O_4N_2 = C_{12}H_8N_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem 4(?)-Monoäthylester (s. o.) durch Alkohol + Schwefelsäure (ST., *B.* **33**, 264). Durch 10-stdg. Kochen des Benzolazodiacetbernsteinsäurediäthylesters (Spl. zu Bd. IV, S. 1474) mit Wasser; weniger

glatt beim Erhitzen des Esters im Vacuum (B., SCH., *B.* **32**, 2887). — Durchsichtige monokline (MÜHLSCHLEGEL) Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 51,5°. In kleinen Mengen unzersetzt destillirbar. Leicht löslich, ausser in Ligroïn und Wasser.

1-Phenyl-3-Methylpyrazoldicarbonsäure(4, 5) $C_{12}H_{10}O_4N_2$ = $C_6H_5.N<\begin{matrix}N & C.CH_3 \\ C(CO_2H):C.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Neben 1-Phenyl-5-Methylpyrazoldicarbonsäure(3,4) (S. 353) durch Oxydation von 1-Phenyl-3,5-Dimethylpyrazolcarbonsäure(4) (S. 358) mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung (B., *B.* **33**, 3267; vgl. KNORR, LAUBMANN, *B.* **22**, 177). — Schmelzp.: 202—203°. Liefert bei der Destillation 1-Phenyl-3-Methylpyrazolcarbonsäure(4) (S. 349) und 1-Phenyl-3-Methylpyrazol (S. 317).

1-p-Tolyl-5-Methylpyrazoldicarbonsäure(3, 4) $C_{13}H_{12}O_4N_2$ = $C_7H_7.N<\begin{matrix}N & C.CO_2H \\ C(CH_3):C.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Durch Verseifen des Diäthylesters (s. u.) (B., SCH., *B.* **33**, 3364). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 246°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und Benzol. — $Ag.C_{13}H_{11}O_4N_2$.

Diäthylester $C_{17}H_{20}O_4N_2$ = $C_{13}H_{10}N_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Durch 10-stdg. Kochen des p-Toluolazodiacetbernsteinsäurediäthylesters (Spl. zu Bd. IV, S. 1475) mit der 80-fachen Menge Wasser (B., SCH., *B.* **33**, 3363). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 50°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Ligroïn.

1-β-Naphtyl-5-Methylpyrazoldicarbonsäure(3,4) $C_{16}H_{12}O_4N_2$ = $C_{10}H_7.N<\begin{matrix}N & C.CO_2H \\ C(CH_3):C.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Durch Verseifen des Diäthylesters (s. u.) (B., SCH., *B.* **33**, 3367). — Schmelzp.: 250°. Ziemlich löslich in Alkohol und Eisessig. — $Ag.C_{16}H_{11}O_4N_2$.

Diäthylester $C_{20}H_{20}O_4N_2$ = $C_{16}H_{10}N_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Durch längeres Kochen von β-Naphtalinazodiacetbernsteinsäurediäthylester (Spl. zu Bd. IV, S. 1475) mit Wasser (B., SCH., *B.* **33**, 3367). — Blättchen (aus Alkohol + Wasser). Schmelzp.: 82°. Ziemlich leicht löslich.

3) ***4-Methylpyrazoldicarbonsäure(3,5)*** $NH<\begin{matrix}N=\!=C.CO_2H \\ C(CO_2H):C.CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus 4-Methyl-5-Acetopyrazolcarbonsäure(3) (S. 355) durch alkalische Permanganatlösung (WOLFF, *A.* **325**, 182; KLAGES, *J. pr.* [2] **65**, 391; vgl. K., RÖNNEBURG, *B.* **36**, 1131). — Nadeln (aus Wasser), 1 Mol H_2O enthaltend. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 315° unter Aufschäumen, bräunt sich bei 308°. Löslich in etwa 25 Thln. Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Pyrazoltricarbonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 547). Das Silbersalz giebt bei der trocknen Destillation 4-Methylpyrazol.

Glykolsäurederivat des 4-Methylpyrazoldicarbonsäure(3,5)-Monoäthylesters $C_{10}H_{12}O_6N_2$ = $NH<\begin{matrix}N & C.CO_2.C_2H_5 \\ C(CO.O.CH_2.CO_2H):C.CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus Tetronsäureazoacetessigester beim Erwärmen mit der fünffachen Menge 30%iger Salzsäure (W., *A.* **325**, 180). — Farblose Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 181°. Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser. Giebt mit $FeCl_3$ keine charakteristische Färbung. Spaltet sich beim Kochen mit Natronlauge in Glykolsäure (Spl. Bd. I, S. 220) und 4-Methylpyrazoldicarbonsäure(3,5).

4) ***Pyrazolcarbonsäure(4)-Essigsäure(5)*** $NH<\begin{matrix}N & CH \\ C(CH_2.CO_2H):C.CO_2H\end{matrix}$. **1-Phenylderivat des Diäthylesters, Phenylhydrazinderivat des Formylglutaconsäureesters** $C_{16}H_{18}O_4N_2$ = $\begin{matrix} & C_6H_5.N & \\ N & & C.CH_2.CO_2.C_2H_5 \\ HC & — & C.CO_2.C_2H_5\end{matrix}$? *B.* Aus äquimolekularen Mengen Formylglutaconsäureester und Phenylhydrazin in ätherischer Lösung (W. WISLICENUS, BINDEMANN, *A.* **316**, 321). — Prismatische Kryställchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 89—90°. Kp_{12}: [illegible]. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Wird, in [illegible] Schwefelsäure gelöst, weder durch $FeCl_3$, noch durch Kaliumbichromat gefärbt, giebt aber die KNORR'sche Pyrazolinreaction.

16a. 1-Phenylpyrazolon(5)-Carbon(3)-Essigsäure(4)

$C_{12}H_{10}O_5N_2$ = $C_6H_5.N<\begin{matrix}N=C.CO_2H \\ CO.CH.CH_2.CO_2H\end{matrix}$. *Hptw. Bd. IV. S. 726.*

17. *Pyrazoltricarbonsäure(3,4,5) $C_6H_4O_6N_2 = NH<\begin{matrix}N \text{———} C.CO_2H \\ C(CO_2H):C.CO_2H\end{matrix}$ (*S. 547*).

Triäthylester $C_{12}H_{16}O_6N_2 = N_2C_3H(CO_2.C_2H_5)_3$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf Pyrazolintricarbonsäure(3,4,5)-Triäthylester (S. 311) in Chloroform (Buchner, v. d. Heyde, *B.* **34**, 347). — Prismen mit $2H_2O$ aus Wasser, die bei 71° schmelzen, im Vacuum wasserfrei werden und dann den Schmelzp.: 91° zeigen.

17a. Säuren $C_7H_{10}O_2N_2$.

1) ***3,6-Dimethyl-4,5-Dihydropyridazincarbonsäure(4)*** $CH_3.C\begin{matrix}\diagup N \text{—} N \diagdown \\ \diagdown CH_2.CH.CO_2H \diagup\end{matrix}C.CH_3$.

Aethylester $C_9H_{14}O_2N_2 = C_7H_9N_2O_2(C_2H_5)$. *B.* Beim Ansäuern des Kaliumsalzes des 3,6-Dimethyl-4,5-Dihydropyridazindicarbonsäure(4,5)-Monoäthylesters (S. 358) mit Salzsäure (Paal, Ubber, *B.* **36**, 502). Aus dem Dimethyldihydropyridazindicarbonsäure-Diäthylester (S. 358) durch alkoholisches Kali in der Kälte (Bülow, v. Krafft, *B.* **35**, 4313). — Weisse Blätter. Schmelzp.: 108–110°. Kp: 245–248°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sonst leicht bezw. sehr leicht löslich. Unlöslich in Sodalösung, löslich in Säuren. Erleidet beim längeren Aufbewahren Zersetzung. Giebt mit $HgCl_2$ eine Fällung, reducirt ammoniakalische Silberlösung. Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 Dimethylpyridazincarbonsäureester.

2) ***3,5-Dimethylpyrazolessigsäure(4)*** $NH<\begin{matrix}N \text{———} C.CH_3 \\ C(CH_3):C.CH_2.CO_2H\end{matrix}$. **1-Phenyl-3,5-Dimethylpyrazolessigsäure(4)** $C_{13}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5.N<\begin{matrix}N \text{———} C.CH_3 \\ C(CH_3):C.CH_2.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Durch Verseifen des Aethylesters (s. u.) (March, *A. ch.* [7] **26**, 310). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 140–141°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in Petroleumäther. — $Cu(C_{13}H_{13}O_2N_2)_2$. Violetter Niederschlag. Schmelzp.: 222°. Unlöslich in Wasser.

Methylester $C_{14}H_{16}O_2N_2 = C_{13}H_{13}N_2O_2(CH_3)$. *B.* Durch 15 Minuten langes Erhitzen von 10 g β,β-Diacetylpropionsäuremethylester, gelöst in Methylalkohol, mit einer möglichst conc. wässerigen Lösung von 8,7 g Phenylhydrazinchlorhydrat und 8 g Natriumacetat auf dem Wasserbade (M., *A. ch.* [7] **26**, 319). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 95°. Unlöslich in Wasser, löslich in Methylalkohol, Alkohol und Aether.

Aethylester $C_{15}H_{18}O_2N_2 = C_{13}H_{13}N_2O_2(C_2H_5)$. *B.* Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diacetylpropionsäureäthylester (M., *C. r.* **130**, 1194). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 88°. Unlöslich in Wasser.

Harnstoff aus 3,5-Dimethylpyrazolessigsäure(4)-Aethylester $C_{10}H_{15}O_3N_3 = \begin{matrix}CH_3.C.C(CH_2.CO_2.C_2H_5):C.CH_3 \\ N \text{———————} N.CO.NH_2\end{matrix}$. *B.* Bei Einwirkung von Semicarbazid auf β,β-Diacetylpropionsäureäthylester (March, *C. r.* **132**, 698). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 121–122°. Löslich in Aether.

18. *Säuren $C_7H_{10}O_2N_2$ (*S. 547–548*).

S. 548, Z. 5 v. o. statt: „J. pr. [2] ***43****" lies: „J. pr. [2]* ***55****".*

****Aminothiazolisobuttersäure*** $C_7H_{10}O_2N_2S = \begin{matrix}HC.S.C.NH_2 \\ HO_2C.C(CH_3)_2.C\text{—}N\end{matrix}$ (*S. 548*).

Methylester $C_8H_{12}O_2N_2S = \begin{matrix}HC.S.C.NH_2 \\ CH_3.O_2C.C(CH_3)_2.C\text{—}N\end{matrix}$. *B.* Durch Erwärmen von γ-Cyan-α-Dimethylacetessigsäuremethylester mit Thioharnstoff in wässeriger Lösung (Conrad, Gast, *B.* **32**, 138). — Krystalle (aus heissem Wasser oder Holzgeist). Schmelzp.: 166°.

18a. 4-Methyl-5-Acetopyrazolcarbonsäure(3) $C_7H_8O_3N_2 = NH<\begin{matrix}N \text{———} C.CO_2H \\ C(CO.CH_3):C.CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus dem Aethylester (S. 356) durch siedende alkoholische Natronlauge (Klages, *J. pr.* [2] **65**, 391). Durch Condensation von Acetylacetondiazoanhydrid und Acetessigester bei Gegenwart überschüssiger Natronlauge (Wolff, *A.* **325**, 183). — Nadeln aus Wasser, 1 Mol. H_2O enthaltend. Schmelzp.: 233° (K.), 235° (W.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und conc. Salzsäure. Durch $KMnO_4$ in alkalischer Lösung entsteht 4-Methylpyrazoldicarbonsäure(3,5) (S. 354).

Methylester $C_8H_{10}O_3N_2 = C_7H_7N_2O_3(CH_3)$. *B.* Analog dem Aethylester (s. u.) (K., RÖNNEBURG, *B.* **36**, 1129). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). Schmelzp.: 152°.

Aethylester $C_9H_{12}O_3N_2 = C_7H_7N_2O_3(C_2H_5)$. *B.* Aus Acetylaceton und Diazoessigester durch sehr verdünnte Natronlauge bei 80°; Ausbeute: 50% der Theorie (K., *J. pr.* [2] **65**, 387). Aus molekularen Mengen Acetylacetondiazoanhydrid, Acetessigester und NaOH in wässeriger Lösung bei 50—60° (W., *A.* **325**, 181). — Farblose Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 123—124° (K.); 121° (W.). Kp$_{16}$: 202°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, löslich in Ammoniak. — Natriumsalz. Farblose Nadeln.

Semicarbazon des Aethylesters $C_{10}H_{15}O_3N_5 = H_2N.CO.NH.N:C_7H_7N_2O_2(C_2H_5)$. Krystalle mit $4H_2O$ aus Wasser. Schmelzp.: 220—221°. Leicht löslich in Eisessig, sonst schwer löslich (K., R., *B.* **36**, 1130).

Oxim des Aethylesters $C_9H_{13}O_3N_3 = (HO.N:)C_7H_7N_2O_2(C_2H_5)$. Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 165°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Wasser (K., *J. pr.* [2] **65**, 391).

N-Methylderivat der 4-Methyl-5-Acetopyrazolcarbonsäure(3) $C_8H_{10}O_3N_2 = CH_3.N<NC_2(CH_3)(CO.CH_3).CO_2H$. *B.* Durch Kochen seines Aethylesters (s. u.) mit alkoholischem Kali (KLAGES, RÖNNEBURG, *B.* **36**, 1130). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 185—186°.

Aethylester des N-Methylderivats $C_{10}H_{14}O_3N_2 = CH_3.N<NC_2(CH_3)(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des Natriumsalzes des 4-Methyl-5-Acetopyrazolcarbonsäure(3)-Aethylesters (s. o.) mit CH_3J in Alkohol (K., R.). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 80—81°.

N-Aethylderivat der 4-Methyl-5-Acetopyrazolcarbonsäure(3) $C_9H_{12}O_3N_2 = C_2H_5.N<C_3(CH_3)(CO.CH_3).CO_2H$. Nädelchen. Schmelzp.: 167—168°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser (K., R., *B.* **36**, 1131).

Aethylester des N-Aethylderivats $C_{11}H_{16}O_3N_2 = C_9H_{11}N_2O_3(C_2H_5)$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 57—58°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Wasser (K., R.).

19. *Säuren $C_7H_8O_4N_2$ (*S. 548*).

2) ***Pyrazolcarbonsäure(3)-Propionsäure(5)*** oder ***Pyrazolcarbonsäure(5)-Propionsäure(3)***

```
        NH                                        NH
     N⁄ ⁀ \C.CH2.CH2.CO2H     oder             N⁄ ⁀ \C.CO2H.
 HO2C.C——CH                    HO2C.CH2.CH2.C——CH
```

1-Phenylderivat $C_{13}H_{12}O_4N_2 + H_2O$. *B.* Durch Verseifung seines Diäthylesters (s. u.) mit alkoholischem Kali (W. WISLICENUS, *B.* **21**, 2586). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 165—167°. Leicht löslich in Alkohol und Soda. Spaltet bei 200—210° 1 Mol. CO_2 ab (W. W., GOLDSTEIN, MÜNZESHEIMER, *B.* **31**, 625).

Diäthylester des 1-Phenylderivats $C_{17}H_{20}O_4N_2 = C_{13}H_{10}N_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Oxalävulinsäureester und Phenylhydrazin (W. W., *B.* **21**, 2585; W. W., G., M., *B.* **31**, 624). — Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 83—84°. Unlöslich in Wasser und verdünnter Natronlauge, leicht löslich in Aether, Benzol und heissem Alkohol.

20a. Säuren $C_8H_{12}O_2N_2$.

1) ***3-Methyl-5-Propylpyrazolcarbonsäure(4)*** $NH<\begin{matrix}N\text{———}C.CH_3\\ C(C_3H_7):C.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Aus dem Methylester (s. u.) durch Verseifung mit 20%iger Kalilauge (BONGERT, *C. r.* **132**, 974). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 228° (unter Zersetzung) (BOUVEAULT, BON., *Bl.* [3] **27**, 1098). Unlöslich in Petroleumäther, löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in CO_2 und Methylpropylpyrazol (S. 343).

Methylester $C_9H_{14}O_2N_2 = C_8H_{11}N_2O_2(CH_3)$. *B.* Bei der Einwirkung von Hydrazin auf C-Butyrylacetylessigsäuremethylester (BON., *C. r.* **132**, 974). — Flüssig. Kp$_{16}$: 179°.

2) ***3,5-Dimethylpyrazolpropionsäure(4)*** $NH<\begin{matrix}N\text{———}C.CH_3\\ C(CH_3):C.CH_2.CH_2.CO_2H\end{matrix}$.

1-Phenyl-3,5-Dimethylpyrazolpropionsäure(4) $C_{14}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5.N<\begin{matrix}N\text{===}C.CH_3\\ C(CH_3):C.CH_2.CH_2.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Durch ½-stdg. Erhitzen von 10 g γ,γ-Diacetylbuttersäureäthylester, gelöst in Alkohol, mit einer conc. wässerigen Lösung von 7,2 g Phenylhydrazinchlorhydrat und 10 g Natriumacetat auf dem Wasserbade und Verseifen des Reactionsproductes mit alkoholischer Kalilauge (MARCH, *A. ch.* [7] **26**, 339). — Farb-

lose Nadeln. Schmelzp.: 134—135°. Unlöslich in Wasser und Petroleumäther, löslich in Alkohol und Aether.

1-Carbaminyl-3,5-Dimethylpyrasolpropionsäure(4)-Aethylester $C_{11}H_{17}O_3N_3$ = $NH_2.CO.N<\begin{matrix}N\text{———}C.CH_3\\ C(CH_3):C.CH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Durch Zusammenbringen einer alkoholischen Lösung von 2 g γ,γ-Diacetylbuttersäureäthylester mit einer wässerigen conc. Lösung von 2,25 g Semicarbazidchlorhydrat und 4 g Natriumacetat (MARCH, *A. ch.* [7] **26**, 342). — Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 114—115°. Unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in Essigäther.

3) ***3,5-Dimethylpyrazolmethylessigsäure(4)*** $NH<\begin{matrix}N\text{———}C.CH_3\\ C(CH_3):C.CH(CH_3).CO_2H\end{matrix}$.

1-Phenyl-3,5-Dimethylpyrazolmethylessigsäure(4) $C_{14}H_{16}O_2N_2$ = $C_6H_5.N<\begin{matrix}N\text{———}C.CH_3\\ C(CH_3):C.CH(CH_3).CO_2H\end{matrix}$. *B.* Durch $^1/_4$-stdg. Erhitzen von 15 g α-Methyl-β,β-Diacetylpropionsäureäthylester, gelöst in Alkohol, mit einer möglichst conc. wässerigen Lösung von 10,8 g Phenylhydrazinchlorhydrat und 10 g Natriumacetat auf dem Wasserbade und Verseifen des Reactionsproductes mit alkoholischer Kalilauge (MARCH, *A. ch.* [7] **26**, 323). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 129—130°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich in siedendem Aether.

20b. 4-Aethyl-5-Acetopyrazolcarbonsäure(3) oder 4-Methyl-5-Propionylpyrazolcarbonsäure(3) $C_8H_{10}O_3N_2$ = $NH<\begin{matrix}N\text{———}C.CO_2H\\ C(CO.CH_3):C.C_2H_5\end{matrix}$ oder

$NH<\begin{matrix}N\text{———}C.CO_2H\\ C(CO.C_2H_5):C.CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus dem Ester $C_{10}H_{14}O_3N_2$ (s. u.) durch alkoholisches Kali (KLAGES, *J. pr.* [2] **65**, 392). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 191°.

Aethylester $C_{10}H_{14}O_3N_2$. *B.* Aus Diazoessigester, Propionylaceton und warmer verdünnter Natronlauge (K., *J. pr.* [2] **65**, 392) — Krystalle. Schmelzp.: 59°. Leicht löslich in Aether, schwer in Wasser.

21. *Säuren $C_8H_{10}O_4N_2$ (*S. 549*).

2) ****1-Amino-2,5-Dimethylpyrrroldicarbonsäure(3,4)*** $\begin{matrix}HO_2C.C:C(CH_3)\\ HO_2C.C:C(CH_3)\end{matrix}>N.NH_2$ (*S. 549*). **Diäthylester** $C_{12}H_{18}O_4N_2$ = $C_8H_8N_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diacetbernsteinsäureester und Hydrazinhydrat in alkoholischer Suspension bei gewöhnlicher Temperatur, neben Dimethyldihydropyridazindicarbonsäureester (S. 358) (BÜLOW, v. KRAFFT, *B.* **35**, 4312). — *Darst.* Aus Diacetbernsteinsäureester und Hydrazinhydrat in Eisessig unter Rückfluss (B., v. K., *B.* **35**, 4314). — Schmelzp.: 102—103°. Bei 18 mm Druck unverändert destillirbar. Leicht und unverändert löslich in conc. Salzsäure, unlöslich in kalter Natronlauge. Zeigt die Fichtenspahnreaction nicht. Beständig gegen alkoholisches Kali; beim Kochen mit 10%iger Kalilauge entsteht N-Amino-2,5-Dimethylpyrroldicarbonsäure, welche bei der Destillation 1-Amino-2,5-Dimethylpyrrol (S. 340) liefert. Beim Behandeln mit salpetriger Säure entsteht eine Verbindung vom Schmelzp.: 86—87°.

S. 549, Z. 18—19 v. o. Die Formel muss lauten: $C_{15}H_{16}O_4N_2$ = $\begin{matrix}HO_2C.C:C(CH_3)\\ HO_2C.C:C(CH_3)\end{matrix}>N.N(CH_3).C_6H_5$.

1-Benzoylamino-2,5-Dimethylpyrroldicarbonsäure(3,4) $C_{15}H_{14}O_5N_2$ = $\begin{matrix}HO_2C.C:C(CH_3)\\ HO_2C.C:C(CH_3)\end{matrix}>N.NH.CO.C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen des Diäthylesters (s. u.) mit 30%iger Natronlauge auf 100° oder durch Stehenlassen mit kaltem alkoholischen Kali (BÜLOW, v. KRAFFT, *B.* **35**, 4319). — *Darst.* Man erhitzt $1^1/_2$ Thl. Ester mit 4 Thln. Kali und 1 Thl. Wasser im Silbertiegel, bis das Aufschäumen beendet ist (B., v. K.) — Krystalle. Schmelzp.: 231—232° (unter CO_2-Entwickelung). Liefert, in Glycerin suspendirt, beim Erhitzen N-Benzoylaminodimethylpyrrol (S. 341). — $K.C_{15}H_{13}O_5N_2 + {}^1/_2H_2O$.

Diäthylester $C_{19}H_{22}O_5N_2$ = $C_{15}H_{12}N_2O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1-Amino-2,5-Dimethylpyrroldicarbonsäureester (s. o.) durch Benzoylchlorid + Alkali (B., v. K., *B.* **35**, 4315). Aus Diacetbernsteinsäureester und Benzhydrazid (Spl. Bd. II, S. 808) in alkoholischer Lösung unter Rückfluss (B., v. K.). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 123,5—124°. Schwer

löslich in Ligroin, sonst leicht löslich. Schwer löslich in kalter Sodalösung. Löslich in verdünnter Natronlauge. Liefert beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 135—140° Benzoesäureester und Benzoësäure unter Zerstörung des Pyrrolringes.

1-Dibenzoylamino-2,5-Dimethylpyrroldicarbonsäureester $C_{26}H_{26}O_6N_2$ = $\begin{matrix} C_2H_5O_2C.C\ C.CH_3 \\ C_2H_5O_2C.C:C(CH_3) \end{matrix}>N.N(CO.C_6H_5)_2$. *B.* Aus 1-Benzoylamino-2,5-Dimethylpyrroldicarbonsäureester (s. o.) durch Benzoylchlorid + Alkali (B., v. K., *B.* **35**, 4315). — Schmelzp.: 152—153°.

1-Phenacetylamino-2,5-Dimethylpyrroldicarbonsäure(3,4) $C_{16}H_{16}O_5N_2$ = $\begin{matrix} HO_2C.C:C(CH_3) \\ HO_2C.C\ C(CH_3) \end{matrix}>N.NH.CO.CH_2.C_6H_5$. Schmelzp.: 216—217° (B., v. K., *B.* **35**, 4322).

Diäthylester $C_{20}H_{24}O_5N_2$ = $C_{16}H_{14}N_2O_5(C_2H_5)_2$. Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 146—147° (B., v. K., *B.* **35**, 4316). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, Säuren und Alkalien.

***1-o-Amino-p-tolyl-2,5-Dimethylpyrroldicarbonsäure(3,4)** $C_{15}H_{16}O_4N_2$ = $\begin{matrix} HO_2C.C\ C(CH_3) \\ HO_2C.C:C(CH_3) \end{matrix}>N-C_6H_3<\begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix}$ (*S.* 549, *Z.* 24 *v.* o.) Constitution: Bülow, *B.* **33**, 2365). *B.* [...] (Knorr, *A.* **236**, 311).

Acetylderivat des Diäthylesters $C_{21}H_{26}O_5N_2$ = $(C_2H_5O_2C)_2C_4(CH_3)_2N.C_6H_3(CH_3).NH.CO.CH_3$. *B.* Durch 5-stdg. Kochen von 5 g Diacetbernsteinsäureester mit [illegible] g [illegible] 2,4-Toluylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 602), 40 ccm Eisessig und [illegible] ccm Wasser (B., *B.* **33**, [illegible]). Durch Kochen von 1-o-Aminotolyl-2,5-Dimethylpyrrol-3,4-Dicarbonsäureester (Hptw. Bd. IV, S. 549, Z. 19 v. u.) mit Eisessig und [illegible] Tropfen Acetanhydrid (B.). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). Schmelzp.: 120—121°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform, schwerer in Aether, sehr wenig in Ligroin.

3) *3,6-Dimethyl-4,5-Dihydropyridazindicarbonsäure(4,5)* $\begin{matrix} CH_3.C\ N.N:C.CH_3 \\ HO_2C.CH —— CH.CO_2H \end{matrix}$. **Monoäthylester** $C_{10}H_{14}O_4N_2$ = $C_8H_9N_2O_4(C_2H_5)$. *B.* Durch Verseifen des Diäthylesters (s. u.) mit verdünnter Sodalösung oder mit alkoholischem Kali in der Winterkälte (Bülow, v. Krafft, *B.* **35**, 4313; Paal, [illegible], *B.* **36**, [illegible]). — Schmelzp.: 205—207° (unter Zersetzung) (B., v. K.). Löslich in Soda. Zerfällt [illegible] in CO_2 und 3,6-Dimethyl-4,5-Dihydropyridazincarbonsäure(4)-Aethylester [illegible].

Diäthylester $C_{12}H_{18}O_4N_2$ = $C_8H_8N_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Diacetbernsteinsäureester, neben 1-Amino-2,5-Dimethylpyrroldicarbonsäure(3,4)-Diäthylester (S. [illegible]) und Bis-Methylpyrazolon (Curtius, *B.* *J. pr.* [2] **50**, [illegible]; [illegible] **65**, [illegible]; — Paal, U., *B.* **36**, [illegible]). — Nadeln. Schmelzp.: [illegible]. Beim Sieden mit [illegible] alkoholischem Kali entsteht Dimethyldihydropyridazindicarbonsäure-Aethylester (s. o.). Durch Spaltung mit 5%iger Salzsäure in der Wärme entsteht [illegible] neben etwas Hydrazin. [illegible] Hydrazinhydrat in alkoholischer [illegible] Lösung [illegible] nach längerem Stehen geringe Mengen Bis-Methylpyrazolon. [illegible] mit [illegible] in Aceton führt zum Monoäthyl- und Diäthylester der [illegible].

4) *Dihydropyrazindiessigsäure(2,3)* $\begin{matrix} CH_2.N:C.CH_2.CO_2H \\ CH_2.N:C.CH_2.CO_2H \end{matrix}$. **Diäthylester** $C_{12}H_{18}O_4N_2$ = $\begin{matrix} CH_2.N:C.CH_2.CO_2.C_2H_5 \\ CH_2.N:C.CH_2.CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von [illegible] und Aethylendiamin (Thomas-Mamert, Weil, *Bl.* [3] **23**, [illegible]). — [illegible] [illegible] $FeCl_3$ [illegible] [illegible] [illegible] Bd. IV, S. [illegible].

5) *3-Methyl-4-Acetopyrazolon(5)-Essigsäure(4)* [illegible]. **1-Phenyl-3-Methyl-4-Acetopyrazolon(5)-Essigsäure** [illegible] $C_{14}H_{14}O_4N_2$ = $C_6H_5.N<\begin{matrix} N—C.CH_3 \\ CO.C(CO.CH_3).CH_2.CO_2H \end{matrix}$ [illegible]. *B.* Aus [illegible] Phenylhydrazin [illegible] in der Wärme [illegible] Benzol. [illegible] — [illegible] aus Ligroin. Schmelzp.: [illegible].

21a. 3,4-Dimethyl-5-Propylpyrazolcarbonsäure(4) $C_9H_{14}O_2N_2$ = $N<\begin{matrix}N{=\!=}C(C_3H_7)\\ C(CH_3).C(CH_3).CO_2H\end{matrix}$.

Methyester $C_{10}H_{16}O_2N_2 = C_9H_{13}N_2O_2(CH_3)$. *B.* Aus Methylbutyrylacetessigsäuremethylester und Hydrazinacetat bei Gegenwart von $CH_3.OH$ (BOUVEAULT, BONGERT, *Bl.* [3] 27, 1103). — Farblose Flüssigkeit von eigenartigem Geruch. Kp_{14}: 156–158°. Liefert beim Erhitzen mit 20%iger Kalilauge 3,4-Dimethyl-5-Propylpyrazol (S. 344).

22a. Säure $C_9H_{10}O_5N_2S$ =

HO₂C.CO.CH – C.C(CH₃)₂.CO₂H oder HO₂C.C——CH.CO.C(CH₃)₂.CO₂H
S N / C:NH N S / C:NH

$$\begin{matrix}HO_2C.CO.CH-C.C(CH_3)_2.CO_2H\\ \mid\quad\ \mid\\ S\quad N\\ \diagdown\!\diagup\\ C{:}NH\end{matrix}\quad\text{oder}\quad\begin{matrix}HO_2C.C{-\!-}CH.CO.C(CH_3)_2.CO_2H\\ \mid\quad\ \mid\\ N\quad S\\ \diagdown\!\diagup\\ C{:}NH\end{matrix}$$

Dimethylester $C_{11}H_{14}O_5N_2S = C_9H_8N_2SO_5(CH_3)_2$. *B.* Aus γ-Brom-γ-Oxal-α,α-Dimethylacetessigsäuredimethylester und Thioharnstoff durch 1-stdg. Kochen in wässerig-methylalkoholischer Lösung (CONRAD, *B.* 33, 3437). — Nadeln aus Wasser. Schmelzpunkt: 138°.

24. 4-Methyl-5-Benzoylpyrazolcarbonsäure(4) $C_{12}H_{10}O_3N_2$ *s. Spl. zu Bd. IV, S. 950.*

25. 5-Benzoylpyrazoldicarbonsäure(3,4) $C_{12}H_8O_5N_2$ *s. Spl. zu Bd. IV, S. 952.*

*Ketone der Basen $C_nH_{2n-8}N_2$ (*S. 549–551*).

2. *Ketone $C_6H_8ON_2$ (*S. 550*).

2) ***4-Methyl-3 (bezw. 5)-Acetopyrazol*** $NH<\begin{matrix}N{-}C.CO.CH_3\\ CH{:}C.CH_3\end{matrix}$. *B.* Durch trockene Destillation von 4-methyl-5-acetopyrazol-3-carbonsaurem Silber (S. 355) im Vacuum (KLAGES, RÖNNEBURG, *B.* 36, 1131). — Schmelzp.: 102–103°. Kp_{20}: 160–161°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Wasser, schwer in Benzol. Wird von $KMnO_4$ in alkalischer Lösung zur 4-Methylpyrazolcarbonsäure(3) (S. 349) oxydirt.

3) ***α-Amino-Methylpyrrylketon*** $CH_3.CO.C_4H_2(NH_2)>NH$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 98.*

2a. 4-Methyl-3,5-Diacetopyrazol $C_8H_{10}O_2N_2$ = $\begin{matrix}NH.N{:}C.CO.CH_3\\ CH_3.CO.C{-\!-}C.CH_3\end{matrix}$. *B.* Durch Condensation von Acetylacetondiazoanhydrid (2 g) und Acetylaceton (1,6 g) in (30 g) Wasser in Gegenwart von (0,6 g) NaOH beim Erwärmen auf 50° (WOLFF, *A.* 325, 185). — Weisse Nadeln (aus heissem verdünnten Alkohol), 1 Mol. H_2O enthaltend. Schmilzt wasserhaltig bei 76–90°, wasserfrei bei 114°. Leicht löslich in Aether, Alkohol, conc. Salzsäure und Sodalösung, ziemlich schwer in Wasser.

Dioxim $C_8H_{12}O_2N_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Weisse Nadeln (aus heissem verdünnten Alkohol). Schmelzp.: 217°. Leicht löslich in Alkohol, Natronlauge und conc. Salzsäure, schwer in Wasser, unlöslich in Sodalösung (W., *A.* 325, 186).

S. 550, Z. 16 v. o. statt: „$C_{16}H_{19}NO_2$“ lies: „$C_{16}H_{19}N_3O$“.

3a. Methyl-Benzoyl-Thiobiazol $C_{10}H_8ON_2S$ = $\begin{matrix}CH_3.C.S\\ C_6H_5.CO.C.N\end{matrix}>N$ *s. Spl. zu Bd. IV, S. 1558.*

3b. 3-Methyl-4-Benzoylpyrazol $C_{11}H_{10}ON_2$ = $NH<\begin{matrix}N{=\!=}C.CH_3\\ CH{:}C.CO.C_6H_5\end{matrix}$.

3-Methyl-1-Phenyl-4-Benzoyl-5-Chlorpyrazol $C_{17}H_{13}ON_2Cl$ = $C_6H_5.N<\begin{matrix}N{-}C.CH_3\\ CCl{:}C.CO.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von 3-Methyl-1-phenyl-4-Benzoylpyrazolon(5) (S. 360) oder -4-Benzoyl-5-benzoyloxypyrazol (S. 360) mit überschüssigem $POCl_3$ auf 125° (MICHAELIS, BENDER, *B.* 36, 524). — Tafeln aus Aether; Nadeln aus Alkohol Schmelzp.: 88°. Kp_{18}: 245°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, löslich in conc. Salzsäure, unlöslich in Wasser und Alkalien. Liefert mit PCl_5 1-Phenyl-3-Methyl-4,5-Dichlor-

pyrazol (S. 319—320). Mit Hydrazinhydrat bei 190—200° entsteht 3-Methyl-1.4-Diphenyl-bispyrazol $\begin{matrix} N.N(C_6H_5).C.NH.N \\ CH_3.C\text{------}C\text{---}C.C_6H_5 \end{matrix}$.

4. *3-Methyl-4-Benzoylpyrazolon(5) $C_{11}H_{10}O_2N_2 = NH<\begin{matrix} N:C.CH_3 \\ CO.CH.CO.C_6H_5 \end{matrix}$ (S. 550).

***3-Methyl-1-Phenyl-4-Benzoylpyrazolon(5) bezw. 3-Methyl-1-Phenyl-4-Benzoyl-5-Oxypyrazol** $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5.N<\begin{matrix} N:C.CH_3 \\ CO.CH.CO.C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. $C_6H_5.N<\begin{matrix} N\text{===}C.CH_3 \\ C(OH).C.CO.C_6H_5 \end{matrix}$ (S. 550, Z. 4 v. u.). B. Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf 3-Methyl-1-Phenyl-4-Benzoyl-5-Chlorpyrazol (s. o.) (Michaelis, Bender, B. 36, 526). — Schmelzp.: 193° (M., B., B. 36, 524 Anm.). — $NaC_{17}H_{13}O_2N_2$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Symm. Bis-3-Methyl-1-phenyl-4-benzoylpyrazolyl-5-Hydrazin $C_{34}H_{28}O_2N_6 = \left[\begin{matrix} N.C_6H_5 \\ N \quad C.NH- \\ CH_3.C \quad C.CO.C_6H_5 \end{matrix}\right]_2$? B. Durch Erhitzen von 3-Methyl-1-Phenyl-4-Benzoyl-5-Oxypyrazol (s. o.) mit Hydrazinhydrat im Rohr (M., B., B. 36, 529). — Nädelchen. Schmelzpunkt oberhalb 300°. Löslich in Eisessig, unlöslich in Natronlauge.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 550, Z. 4 v. u. als 1-Phenyl-3-Methyl-Dibenzoylpyrazolon *aufgeführte Verbindung* $C_{24}H_{18}O_3N_2$ *ist wahrscheinlich* **3-Methyl-1-Phenyl-4-Benzoyl-5-Benzoyloxypyrazol** $C_6H_5.N<\begin{matrix} N\text{===}C.CH_3 \\ C(O.CO.C_6H_5):C.CO.C_6H_5 \end{matrix}$ (vgl. Michaelis, Bender, B. 36, 524). B. Aus 3-Methyl-1-Phenyl-4-Benzoylpyrazolon(5) (s. o.) durch Benzoylchlorid + Alkali (M., B.).

5a. 3,5-Dimethyl-4-Phenacylpyrazol $C_{13}H_{14}ON_2 = NH<\begin{matrix} N\text{===}C.CH_3 \\ C(CH_3):C.CH_2.CO.C_6H_5 \end{matrix}$.

1-Phenyl-3,5-Dimethyl-4-Phenacylpyrazol $C_{19}H_{18}ON_2 = C_6H_5.N<\begin{matrix} N\text{===}C.CH_3 \\ C(CH_3):C.CH_2.CO.C_6H_5 \end{matrix}$. B. Aus Phenylhydrazin und Diacetylbenzoyläthan (March, C. r. 133, 45; 134, 844). — Farblose Krystalle (aus Alkohol + $CH_3.OH$). Schmelzp.: 87—88°. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Petroleumäther und Wasser.

Carbaminyl-3,5-Dimethyl-4-Phenacylpyrazol $C_{14}H_{15}O_2N_3 = NH_2.CO.N<\begin{matrix} N\text{===}C.CH_3 \\ C(CH_3):C.CH_2.CO.C_6H_5 \end{matrix}$. B. Aus Semicarbazid und Diacetylbenzoyläthan (March, C. r. 133, 47; 134, 844). — Nadeln. Schmelzp.: 262—264° (unter Zersetzung). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol.

5b. 4-Methyl-3-Aceto-5-Benzoylpyrazol $C_{13}H_{12}O_2N_2 = \begin{matrix} NH.N:C.CO.CH_3 \\ C_6H_5.CO.C\text{===}C.CH_3 \end{matrix}$. B. Aus Benzoylacetondiazoanhydrid durch Condensation mit Acetylaceton in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von NaOH (Wolff, A. 325, 190). — Farblose Nädelchen (aus warmem Alkohol). Schmelzp.: 97°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwerer in Benzol, fast unlöslich in Wasser, langsam löslich in Sodalösung. Geht durch Oxydation mittels $KMnO_4$ in 5-Benzoylpyrazoldicarbonsäure(3,4) (vgl. S. 359) über.

D. *Basen $C_nH_{2n-4}N_2$ (S. 551—837).

I. *Diamine $C_nH_{2n-6}(NH_2)_2$ (S. 551—647).

Darstellung der freien Phenylendiamine aus ihren Chlorhydraten s.: R. Meyer, Jos. Maier, A. 327, 28.

Einwirkung der *dunkeln elektrischen Entladung* auf die Phenylendiamine in Gegenwart von Stickstoff: Berthelot, C. r. 126, 781. — Vergleichende Untersuchungen über die *Condensation mit Dicarbonsäuren*: R. M., J. M., A. 327, 1.

Aromatische Diamine reduciren *ammoniakalische Silberlösung* unter Spiegelbildung (MORGAN, MICKLETHWAIT, *C.* **1903** I, 72).

Orthodiamine gehen durch Einwirkung von Chlor in Diketochloride $C_6Cl_{6-n}(CH_3)_nO_2$ über (ZINCKE, *A.* **296**, 135).

Ueber die Bildung von Farbstoffen der Acridinreihe (Benzoflavin u. s. w.) durch Einwirkung von Aldehyden auf Metadiamine vgl.: D.R.P. 43714, 43720, 45294, 45298, 52324; *Frdl.* II, 102—110. Ueber Darstellung von Acridinfarbstoffen aus den Condensationsproducten äquimolekularer Mengen von m-Diaminen mit Formaldehyd durch Erhitzen mit dem Chlorhydrat eines p-substituirten Monamins auf 100° und darauf folgende mehrmalige Behandlung mit dem Chlorhydrat eines p-substituirten Monamins bei 120—160° vgl.: TERRISSE, DARIER, D.R.P. 107517; *C.* **1900** I, 1054.

Verbindungen vom Typus $H_2N.C_6H_4.NH.Ar$, welche häufig aus Hydrazokörpern durch Umlagerung entstehen, werden *Semidine* genannt und — je nachdem sie sich vom o- oder p-Aminodiphenylamin ableiten — als Ortho- und Para-Semidine unterschieden (JACOBSON, *B.* **26**, 700).

I. *Basen $C_6H_8N_2$ (*S. 553—600*).

1) ***o-Phenylendiamin*** $C_6H_4(NH_2)_2$ (*S. 553—568*). *Darst.* Durch elektrolytische Reduction von o-Nitranilin (ROHDE, *Z. El. Ch.* **7**, 340). — Liefert bei der Oxydation mit $FeCl_3$ in salzsaurer Lösung vorwiegend Aminooxyphenazin neben geringeren Mengen Diaminophenazin (ULLMANN, MAUTHNER, *B.* **35**, 4303), in neutraler oder essigsaurer Lösung dagegen vorwiegend Diaminophenazin neben geringen Mengen Aminooxyphenazin. Beim Erhitzen des Chlorhydrats mit Methylalkohol auf 175—185° entsteht fast ausschliesslich das Tetramethylderivat (S. 362) (PINNOW, *B.* **32**, 1402). Verhalten beim Erhitzen mit gesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren: R. MEYER, JOS MAIER, *A.* **327**, 18, 21, 26, 27. Mit Acetylendicarbonsäureester entsteht in Gegenwart von Natriumäthylat Chinoxalidonessigsäureäthylester (RUHEMANN, STAPLETON, *Soc.* **77**, 246). Liefert beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid in absolut-alkoholischer Lösung o-Phenylenphtalamid (S. 367) und o-Phenylenbisphtalimid (S. 367) (R. M., J. M., *A.* **327**, 41). Liefert beim Erhitzen seines Chlorhydrats mit o-Aminobenzamid μ-o-Aminophenyl-Benzimidazol (NIEMENTOWSKI, *B.* **30**, 3066). Verwendung zur Herstellung von substantiven Schwefelfarbstoffen durch Erhitzen mit p-Aminophenol und Schwefel: Soc. St. Denis, D.R.P. 125135; *C.* **1901** II, 1190. Verwendung für Fluorindinfarbstoffe: MARQUART, SCHULZ, D.R.P. 78601, 78852; *Frdl.* IV, 452—454. — Salz der 2-Aminonaphtochinon(1,4)-Sulfonsäure(7) $C_{10}H_7O_5NS.C_6H_8N_2 + H_2O$. Rothbraune Nadeln aus Wasser (GAESS, *B.* **32**, 237).

3,6-Dibrom-o-Phenylendiamin $C_6H_6N_2Br_2 = C_6H_2Br_2^{3,6}(NH_2)_2^{1,2}$. *B.* Durch Reduction von 3,6-Dibrom-1,2-Dinitrobenzol mit Zinkstaub und Essigsäure bei 60—70° (CALHANE, WHEELER, *Am.* **22**, 452). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 94—95°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in kaltem Wasser. Löst sich in starker Salpetersäure mit tiefrother Farbe. — $C_6H_6N_2Br_2.HCl$. Weisse Nadeln.

4-Nitrophenylendiamin $C_6H_7O_2N_3 = O_2N.C_6H_3(NH_2)_2$ (*S. 554*). *Darst.*: PINNOW, WISKOTT, *B.* **32**, 900. — Darstellung schwarzer Baumwollfarbstoffe durch Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkali: Höchster Farbw., D.R.P. 105390; *C.* **1900** I, 379.

***3,5-Dinitro-o-Phenylendiamin** $C_6H_6O_4N_4 = (NO_2)_2C_6H_2(NH_2)_2$ (*S. 554—555*). *B.* Durch Reduction von 2,4,6-Trinitrophenylhydroxylamin mit Schwefelammonium (NIETZKI, DIETSCHY, *B.* **34**, 58). — Schmelzp.: 240°.

S. 555, Z. 4 v. o. statt: „242“ lies: „543“.

***Methyl-o-Phenylendiamin, 2-Amino-Methylanilin** $C_7H_{10}N_2 = NH_2.C_6H_4.NH.CH_3$ (*S. 555*). Verwendung für Fluorindinfarbstoffe: MARQUART, SCHULZ, D.R.P. 78601, 78852; *Frdl.* IV, 452—454

5-Chlor-2-Amino-Methylanilin $C_7H_9N_2Cl = NH_2.C_6H_3Cl.NH.CH_3$. *B.* Aus 6 g 5-Chlor-2-Nitromethylanilin und 22 g in conc. Salzsäure gelöstem Zinnchlorür (KEHRMANN, MÜLLER, *B.* **34**, 1096). — Chlorhydrat. Blätterige Krystalle (aus Aether + HCl). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in verdünnter, leicht in conc. Salzsäure. Oxydirt sich an der Luft sowie mit $FeCl_3$ zu einem rothbraunen Farbstoff.

Dimethyl-o-Phenylendiamin $C_8H_{12}N_2$ a) Symmetrisches $C_6H_4(NH.CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von N,N'-Dimethylbenzimidazol-Jodid oder N,N'-Dimethyldihydrobenzimidazolol mit verdünnter Natronlauge, neben Ameisensäure (O. FISCHER, FUSSENEGGER, *B.* **34**, 937. — Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 34—35°. Kp: ca. 260°. $FeCl_3$ färbt die

2', 4, 4'-Trinitrodiphenylmethylazammoniumhydroxyd $C_{13}H_{10}O_7N_6$ = ? *B.* Durch Zufügen von $NaNO_2$ zur salzsauren Lösung des 2-Amino-2',4,4'-Trinitro-N-Methyldiphenylamins (s. o.) (N., R., *B.* **31**, 1462). — Gelbe Nadeln aus Eisessig. Unlöslich in Säuren und Alkalien.

Verbindung $C_{15}H_{12}O_7N_5$ = ? *B.* Durch Kochen von 2-Amino-2',4,4'-Trinitro-N-Methyldiphenylamin (S. 363) mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid, bis die Lösung gelbgrün geworden ist, und darauf folgendes 1-stdg. Erhitzen des in verdünnte Schwefelsäure eingegossenen Reactionsproductes auf dem Wasserbade (N., R., *B.* **31**, 1464). — Goldgelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 264°.

2-Dimethylamino-2',4'-Dinitrodiphenylamin $C_{14}H_{14}O_4N_4 = (NO_2)_2C_6H_3.NH.C_6H_4[N(CH_3)_2]$. *B.* Aus 2 Amino-Dimethylanilin (S. 362) und Dinitrochlorbenzol (BAYER & Co., D.R.P. 117066; *C.* **1901** I, 211). — Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). Schmelzp.: 120°. Giebt mit Schwefel und Schwefelalkali einen olivgrünen Baumwollfarbstoff.

Symmetrisches Phenylpikryl-o-Phenylendiamin $C_{18}H_{13}O_6N_5 = C_6H_5.NH.C_6H_4.NH.C_6H_2(NO_2)_3$. Granatrothe Blätter aus Alkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Abspaltung von salpetriger Säure und Bildung von N-Phenyl-Dinitrodihydrophenazin (Spl. zu Bd. IV, S. 993). Liefert bei der Reduction in alkoholischer salzsaurer Lösung mit der berechneten Menge $SnCl_2$ Isophenosafranin (Spl. zu Bd. IV, S. 1285), bei Anwendung von überschüssigem $SnCl_2$ Leukoisophenosafranin (Spl. zu Bd. IV, S. 1278) (KE., KRAMER, *B.* **33**, 3074).

2-Amino-4-Nitro-2'-Methyldiphenylamin, o-Tolylnitrophenylendiamin $C_{13}H_{13}O_2N_3 = (CH_3)^2C_6H_4.NH.C_6H_3(NO_2)^4(NH_2)^2$. *B.* Durch Reduction von 2,4-Dinitrophenyl-o-Toluidin (Spl. Bd. II, S. 248) mit Schwefelnatrium in Alkohol (Höchster Farbw., D.R.P. 85388; *Frdl.* **IV**, 77). — Dunkelrothe Nadeln oder Platten (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 121° (H. F.); 118–120° (MUTTELET, *A. ch.* [7] **14**, 401). Schwach basisch.

***p-Tolyl-o-Phenylendiamin, 2-Amino-4'-Methyldiphenylamin** $C_{13}H_{14}N_2 = (CH_3)^4C_6H_4.NH.C_6H_4(NH_2)^2$ (*S. 556*). *B.* Aus o-Nitrophenyl-p-Toluidin (Spl. Bd. II, S. 268) durch Reduction mittels Zinn und Salzsäure (J., LISCHKE, *A.* **303**, 378). — Täfelchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 77°. Schwer löslich in kochendem Wasser. Giebt in verdünnter salzsaurer Lösung mit $FeCl_3$ rothviolette Färbung, später einen rothvioletten, kupferglänzenden Niederschlag, der auf Zusatz conc. Salzsäure sich wieder löst.

2-Amino-5-Chlor-4'-Methyldiphenylamin $C_{13}H_{13}N_2Cl = (CH_3)C_6H_4.NH.C_6H_3Cl(NH_2)$. *B.* Durch Reduction von 5-Chlor-2-nitrophenyl-p-Toluidin (Hptw. Bd. II, S. 486, Z. 26 v. o.) mit $SnCl_2$ + alkoholischer Salzsäure (KE., KRAZLER, *B.* **34**, 1103). — **Chlorhydrat.** Blätter (aus Wasser + conc. Salzsäure). Färbt sich am Licht langsam roth.

2-Amino-4-Nitro-4'-Methyldiphenylamin $C_{13}H_{13}O_2N_3 = (CH_3)^4C_6H_4.NH.C_6H_3(NO_2)^4(NH_2)^2$. Schmelzp.: 155–156° (M., *A. ch.* [7] **14**, 401).

Phenylthiophosphoryl-o-Phenylendiamin, „P-Thiophenoxylphenphosphazin" $C_{12}H_{11}ON_2SP = C_6H_4<{NH \atop NH}>PS.O.C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen des aus Phenylthiophosphorsäuredichlorid und o-Phenylendiamin in ätherischer Lösung erhaltenen Condensationsproducts auf 100° und nach dem Aufhören des hierbei eintretenden Schäumens auf 150° bis 170°, bis die HCl-Entwickelung aufgehört hat und die Masse dunkelviolett geworden ist (AUTENRIETH, HILDEBRANDT, *B.* **31**, 1112). — Nadeln (aus mässig verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 185°. Ziemlich löslich in Alkohol, Aether, Aceton und $CHCl_3$, schwer in siedendem Wasser. Reagirt neutral. Wird erst bei längerem Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge oder conc. Salzsäure gespalten.

Ameisensäurederivat des symm. Methylphenyl-o-Phenylendiamins $C_6H_4<{N(C_6H_5) \atop N(CH_3)}>CH.OH$ *s.* **N-Phenyl-N'-Methyldihydrobenzimidazolol**, *Spl. zu Bd. IV, S. 849.*

S. 558, Z. 17 v. o. statt: „$C_{14}H_{13}NO_4$" lies: „$C_{14}H_{13}N_3O_4$".

Monoacetyl-o-Phenylendiamin $C_8H_{10}ON_2 = CH_3.CO.NH.C_6H_4.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen des Diacetyl-o-Phenylendiamins (s. u.) auf 185–190° in Gegenwart von wasserfreier Oxalsäure (MANUELLI, GALLONI, *G.* **31** I, 22). — Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in Wasser.

***Diacetyl-o-Phenylendiamin** $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4(NH.CO.CH_3)_2$ (*S. 558*). Durch Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure können Monacetylphenylendiamin (S. 364), μ-Methylbenzimidazol oder Monacetyldioxychinoxalin erhalten werden (M., G., *G.* **31** I, 18).

N,N'-Dichlorderivat, Diacetyl-o-Bischloraminobenzol $C_{10}H_{10}O_2N_2Cl_2 = C_6H_4(NCl.CO.CH_3)_2$. *B.* Durch Schütteln von in Chloroform suspendirtem Diacetyl-o-Phenylendiamin (s. o.) mit einer mit Kaliumbicarbonat versetzten Lösung von unterchloriger Säure (Chattaway, Orton, *B.* **34**, 162). — Vierseitige Prismen. Schmilzt bei 94° unter leichter Explosion. Isomerisirt sich in Eisessig zum 1,2-Bisacetamino-4,5(?)-Dichlorbenzol (s. u.).

Diacetyl-o-Bisbromaminobenzol $C_{10}H_{10}O_2N_2Br_2 = C_6H_4(NBr.CO.CH_3)_2$. *B.* Durch Einwirkung einer kaliumbicarbonathaltigen Lösung von unterbromiger Säure auf in Chloroform suspendirtes Diacetyl-o-Phenylendiamin (s. o.) (Ch., O., *B.* **34**, 163). — Hellgelbe Prismen (aus Chloroform + Petroleumäther). Verpufft bei 76–80°. Lagert sich in Eisessig zu einer Substanz vom Zersetzungspunkt: 286° um.

1,2-Bisacetamino-4,5(?)-Dichlorbenzol $C_{10}H_{10}O_2N_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2(NH.CO.CH_3)_2$. *B.* Durch längere Einwirkung von Eisessig auf Diacetyl-o-Bischloraminobenzol (s. o.) (Ch., O., *B.* **34**, 163). — Nadeln (aus viel Alkohol). Schmelzp.: 290° (unter Zersetzung).

1,2-Bisacetamino-3,6-Dibrombenzol (vgl. S. 361) $C_{10}H_{10}O_2N_2Br_2 = C_6H_2Br_2(NH.CO.CH_3)_2$. Weisse Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 265–269° (unter Zersetzung). Löslich in Salzsäure, Alkohol und Eisessig, unlöslich in heissem Wasser (Calhane, Wheeler, *Am.* **22**, 455).

S. 558, Z. 14 v. u. nach: „$C_8H_6N_4O_4$" füge hinzu: „(Nietzki, Hagenbach, B. **30**, *543)".*

o-Acetaminodimethylanilin (vgl. S. 362) $C_{10}H_{14}ON_2 = CH_3.CO.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$. Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 72–73° (Pinnow, *B.* **32**, 1668).

N-o-Acetaminophenylpiperidin $C_{13}H_{18}ON_2 = CH_3.CO.NH.C_6H_4.NC_5H_{10}$. Hellgelbes Oel. Kp: 340° (Kühn, *B.* **33**, 2903).

Anilinderivat, Aethenyl-Phenyl-piperidinophenylamidin $C_{19}H_{23}N_3 = CH_3.C(NH.C_6H_5):N.C_6H_4.NC_5H_{10}$. *B.* Durch folgende Einwirkung von Phosgen und Anilin auf N-o-Acetaminophenylpiperidin (s. o.) (K., *B.* **33**, 2903). — Hellbraune Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 135°.

Bis-o-aminophenyl-Harnstoff $C_{13}H_{14}ON_4 = CO(NH.C_6H_4.NH_2)_2$. Nadeln. Schmilzt bei 243–245° unter Sublimation. Löslich in siedendem Wasser und siedendem Alkohol (Vittenet, *Bl.* [3] **21**, 157). — $C_{13}H_{14}ON_4.2HCl.2SnCl_2$.

***o-Phenylenharnstoff, Benzimidazolon** $C_7H_6ON_2 = C_6H_4<^{NH}_{NH}>CO$ (*S. 559*). *B.* Aus Urethan und o-Phenylendiamin bei 150° in Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat (Mancelli, Recchi, *R. A. L.* [5] **9** II, 269). — Schmelzp.: 307–310°. Liefert mit PCl_5 μ-Chlorbenzimidazol.

N-Methylderivat, N-Methylbenzimidazolon $C_8H_8ON_2 = C_6H_4<^{N(CH_3)}_{NH}>CO$. *B.* Aus 2-Amino-Methylanilin (S. 361) und Phosgen in Toluol (Pinnow, Saemann, *B.* **32**, 2189). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 191–192°. Leicht löslich in heissem Alkohol, mässig in heissem Wasser, unlöslich in Aether. — Giebt mit NaOH ein in Wasser leicht, in verdünnter Lauge schwer lösliches Natriumsalz, das von Wasser zerlegt wird.

N,N'-Dimethylbenzimidazolon $C_9H_{10}ON_2 = C_6H_4<^{N(CH_3)}_{N(CH_3)}>CO$. *B.* Durch Oxydation von N-μ-Dimethylbenzimidazol-N'-Chlormethylat mit $KMnO_4$ (P., S., *B.* **32**, 2189). Aus N-Methylbenzimidazolon-Natrium (s. o.), CH_3J und Methylalkohol bei 105° (P., S.). Aus N,N'-Dimethyl-μ-Oxydihydrobenzimidazol durch Erhitzen für sich oder Oxydiren mit Permanganat (O. Fischer, Fussenegger, *B.* **34**, 939). Durch Einwirkung von überschüssigem Silberoxyd auf N-Methylbenzimidazol-N'-Chlormethylat (O. F., Rigaud, *B.* **35**, 1259). — Wasserhaltige Nadeln vom Schmelzpunkt: 63°; aus Aether oder Benzol Nadeln vom Schmelzp.: 113° (O. F., F.). Leicht löslich in Alkohol, mässig in heissem Ligroïn und Wasser.

NO_2 N.CH_3 CO O_2N N.CH_3

Dinitro-N,N'-Dimethylbenzimidazolon $C_9H_8O_5N_4$ = *B.* Durch Kochen von N,N'-Dimethylbenzimidazolon-m-Carbonsäure mit Salpetersäure (D: 1,345) (P., S., *B.* **32**, 2185). — Nadeln aus Eisessig, die bei 270° noch nicht schmelzen.

Dibenzoyl-Phenylendiharnstoff $C_{22}H_{18}O_4N_4 = C_6H_4(NH.CO.NH.CO.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Benzoylthiocarbamidsäureestern und o-Phenylendiamin (Wheeler, Johnson, *Am.* **24**, 212). — Schmelzp.: 235°.

o-Aminophenylthioharnstoff $C_7H_9N_3S = H_2N.C_6H_4.NH.CS.NH_2$. *B.* Analog der p-Verbindung (S. 387); gleichzeitig entsteht eine geringe Menge o-Phenylenthioharnstoff

(Hptw. Bd. IV, S. 560), die beim Erkalten der Reactionsflüssigkeit auskrystallisirt (FRERICHS, HUPKA, *Ar.* **241**, 165). — Farblose Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 167°. In Wasser und Alkohol leichter löslich als die p- und m-Verbindung (S. 375). — $C_7H_9N_3S.HCl$. Farblose Krystalle. — $(C_7H_9N_3S)_2H_2SO_4$. Farblose Krystalle.

***o-Phenylenoxamid** $C_6H_4<\begin{matrix}NH.CO\\ \vdots\\ NH.CO\end{matrix}$ (*S. 560, Z. 8 v. u.*) und ***„Dioxyäthenylphenylendiamin"** (*S. 560, Z. 3 v. u.*) *identisch mit* **Dioxychinoxalin** (*Hptw. Bd. IV, S. 599*).

Bis-o-aminophenyl-Succinamid $C_{16}H_{18}O_2N_4 = (NH_2.C_6H_4.NH.CO)_2C_2H_4$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben anderen Producten beim Erhitzen molekularer Mengen von salzsaurem o-Phenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 554), Soda und Bernsteinsäure auf 150–180° (R. MEYER, J. MAIER, *A.* **327**, 21). — Nadeln. Schwer löslich in Alkohol. — $C_{16}H_{18}O_2N_4.2HCl$. Nadeln.

s-Succinyl-o-Phenylendiamin, o-Phenylen-Succinamid $C_{10}H_{10}O_2N_2 =$ $C_6H_4<\begin{matrix}NH.CO.CH_2\\ \vdots\\ NH.CO.CH_2\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von o-Phenylendiamin mit Bernsteinsäureanhydrid und Benzol (ANDERLINI, *G.* **24** I, 142). Entsteht in geringer Menge neben anderen Producten beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem o-Phenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 554), 1 Mol.-Gew. Soda und 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäure auf 150–160° (R. M., J. M., *A.* **327**, 21). — *Darst.* Durch Erhitzen von o-Phenylendiamin und Bernsteinsäureanhydrid in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler (R. M., J. M., *A.* **327**, 29). — Schuppen aus Wasser. Schmelzp.: 237° (unter Zersetzung). Unlöslich in Aether und Benzol. Löst sich in Säuren und in Alkalien. Die wässerige Lösung schmeckt sehr süss.

Verbindung $C_6H_4(NH_2)_2 + C_4H_4O_3$. *B.* Beim Vermischen der kalten Lösungen von o-Phenylendiamin und Bernsteinsäureanhydrid in Benzol (A., *G.* **24** I, 142). — Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Geht durch Erwärmen in Succinyl-o-Phenylendiamin (s. o.) über.

a-Succinyl-o-Phenylendiamin, o-Aminosuccinanil $C_{10}H_{10}O_2N_2 = NH_2.C_6H_4.N(CO)_2C_2H_4$. *B.* Aus der entsprechenden Nitroverbindung durch Reduction mit Eisen und Essigsäure (R. M., J. M., *A.* **327**, 46). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 230° bis 232° (Wasser-Abspaltung?). Lässt sich diazotiren.

Campheroxalsäurederivat des o-Phenylendiamins $C_{16}H_{20}O_2N_2 =$ $C_6H_4<\begin{matrix}NH.CO\ \ CO\\ \vdots\qquad\ \vdots\\ NH.C{=\!=}C\end{matrix}>C_8H_{14}$. *B.* Aus Campheroxalsäure (Spl. Bd. I, S. 351) oder deren Aethylester und o-Phenylendiamin mit NaOH in alkoholischer Lösung bei 100° (B. und A. TINGLE, *Am.* **23**, 228). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 246°. Schwer löslich in heissem Wasser. Färbt Baumwolle gelb.

Bis-p-Toluolsulfonyl-o-Phenylendiamin $C_{20}H_{20}O_4N_2S_2 = [C_6H_4(CH_3).SO_2.NH]_2^{1,2}C_6H_4$. *B.* Aus Toluol-p-Sulfochlorid und o-Phenylendiamin in siedendem Alkohol (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **35**, 314). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 201–202°. Leicht löslich in verdünntem Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroïn.

Bis-o-Nitrotoluol-p-sulfonyl-o-Phenylendiamin $C_{20}H_{18}O_8N_4S_2 = [C_6H_3(NO_2)(CH_3).SO_2.NH]_2^{1,2}C_6H_4$. *B.* Aus o-Nitrotoluol-p-Sulfochlorid und o-Phenylendiamin (R., C., *B.* **35**, 314). — Weisse Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 162–163°. Schwer löslich in Ligroïn, sonst leicht löslich.

p-Nitrobenzoyl-o-Phenylendiamin $C_{13}H_{11}O_3N_3 = H_2N.C_6H_4.NH.CO.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus je 1 Mol.-Gew. Diamin und p-Nitrobenzoylchlorid in warmer conc. wässeriger Lösung, neben dem in heissem Wasser unlöslichen Bis-p-nitrobenzoyl-o-Phenylendiamin (S. 367) (WALTHER, v. PULAWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 262). — Gelbe Nadeln aus Wasser. Schmelzpunkt: 200°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser, unlöslich in heissem Benzol.

o-Aminobenzoyl-o-Phenylendiamin $C_{13}H_{13}ON_3 = NH_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch Reduction von o-Nitrobenz-o-nitranilid mit $SnCl_2$ + HCl (neben o-Aminophenylbenzimidazol) (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1464). — Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 129–130°. Sehr leicht löslich, ausser in Aether, Ligroïn und Wasser. Geht beim Destilliren in o-Aminophenylbenzimidazol über. — $C_{13}H_{13}ON_3.2HCl + 2H_2O$. Nadeln, welche sich in der Mutterlauge in dicke, compacte Kryställchen umwandeln. Schmilzt bei 201° unter Uebergang in salzsaures o-Aminophenylbenzimidazol. — $C_{13}H_{13}ON_3, H_2PtCl_6$. Prismatische Kryställchen. Färbt sich bei 211° grau, dann schwarz, schmilzt aber noch nicht bei 330°.

o-Benzoylamino-Dimethylanilin (vgl. S. 362) $C_{15}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$. Nadeln (aus verdünntem Holzgeist). Schmelzp.: 51°. Fast unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **32**, 1905).

o-Benzoylamino-Diphenylamin (vgl. S. 362) $C_{19}H_{16}ON_2 = C_6H_5.NH.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$. Monokline Krystalle. Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, weniger in Aether und Ligroïn (BIEHRINGER, BUSCH, *B.* **35**, 1970).

S. 562, Z. 20 v. o. statt: „$C_{20}H_{14}(NO_2)N_2$" lies: „$C_{20}H_{14}(NO_2)_2N_2$".

***Dibenzoyl-o-Phenylendiamin** $C_{20}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4(NH.CO.C_6H_5)_2$ (*S. 562*). *B.* Aus o-Phenylendiaminsalz und Benzoylchlorid in wässeriger Lösung (W., v. P., *J. pr.* [2] **59**, 250). — Liefert mit conc. Salzsäure bei 200° μ-Phenylbenzimidazol.

Bisnitrobenzoyl-o-Phenylendiamin $C_{20}H_{14}O_6N_4 = C_6H_4(NH.CO.C_6H_4.NO_2)_2$.
a) o-Nitroverbindung. *B.* Aus Phenylendiaminsalz und o-Nitrobenzoylchlorid in Pyridinlösung (W., v. P., *J. pr.* [2] **59**, 260). — Schwach gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 265°. Löslich in heissem Alkohol.

b) m-Nitroverbindung. Weisse Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 240°. Ziemlich löslich in heissem Alkohol (W., v. P., *J. pr.* [2] **59**, 259).

c) p-Nitroverbindung. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Säurechlorid und 1 Mol.-Gew. Diamin in heisser wässeriger Lösung (W., v. P., *J. pr.* [2] **59**, 263). — Schwach gelbe Prismen aus Eisessig. Löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Wasser, Aether und Benzol.

Bisphenacetyl-o-Phenylendiamin $C_{22}H_{20}O_2N_2 = C_6H_4(NH.CO.CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Phenylendiaminsalz und Phenylessigsäurechlorid in wässeriger Lösung (W., v. P., *J. pr.* [2] **59**, 252). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 168°. Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig. Rauchende Salzsäure liefert bei 140° das μ-Benzylbenzimidazol.

***s-Phtalylphenylendiamin, o-Phenylenphtalamid** $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4<^{NH.CO}_{NH.CO}>C_6H_4$ (*S. 563, Z. 5 v. o.*). *B.* Aus o-Phenylendiamin und Phtalsäureanhydrid in absolutem Alkohol, neben o-Phenylenbisphtalimid (s. u.) (R. MEYER, JOS. MAIER, *A.* **327**, 41). — Schmeckt schwach bitter. Löslich in Alkohol.

a-Phtalylphenylendiamin, o-Aminophenylphtalimid $C_{14}H_{10}O_2N_2 = NH_2.C_6H_4.N(CO)_2C_6H_4$. *B.* Durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung mit Eisen und Essigsäure (R. M., J. M., *A.* **327**, 49). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 184° bis 186° (nicht scharf). Lässt sich diazotiren.

o-Phenylenbisphtalimid $C_{22}H_{12}O_4N_2 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>N.C_6H_4.N<^{CO}_{CO}>C_6H_4$. *B.* Aus o-Phenylendiamin und Phtalsäureanhydrid in absolutem Alkohol, neben o-Phenylenphtalamid (s. o.) (R. M., J. M., *A.* **327**, 41). — Schmelzp.: 292°. Unlöslich in Alkohol.

o-Phenylendiaminderivat der Cantharidinsäure s. *Hptw. Bd. III, S. 623.*

***Aldehydderivate des o-Phenylendiamins** (*S. 563–564*). ***Base** $C_{16}H_{16}N_4$ (*S. 563, Z. 8 v. o.*). Constitution: $C_6H_4<^{N—CH_2—N}_{N—CH_2—N}>C_6H_4$ mit $>CH_2$ und $H_2C<$ (?) (O. FISCHER, *B.* **32**, 246). Die Salze spalten an der Luft und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure leicht Formaldehyd ab.

Benzal-N,N'-Dimethyl-o-Phenylendiamin $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_5.CH<^{N(CH_3)}_{N(CH_3)}>C_6H_4$. *B.* Aus symm. Dimethyl-o-Phenylendiamin (S. 361) mit Benzaldehyd (O. FISCHER, RIGAUD, *B.* **34**, 4208). — Prismen (aus wenig Holzgeist). Schmelzp.: 102–103°. Sehr leicht löslich. Wird von Alkalien oder siedendem Wasser in die Componenten gespalten.

o-Oxybenzalderivat des 2-Amino-5-Bromdiphenylamins $C_{19}H_{15}ON_2Br$ = Br⟨C_6H_3⟩<$^{NH}_{N.C_6H_5}$>$CH.C_6H_4.OH$ oder Br⟨C_6H_3⟩<$^{N:CH.C_6H_4.OH}_{NH.C_6H_5}$. *B.* Durch Kochen einer alkoholischen Lösung von 2-Amino-5-Bromdiphenylamin (S. 362) mit etwas mehr als der molekularen Menge Salicylaldehyd (JACOBSON, GROSSE, *A.* **303**, 325). — Schwefelgelbe glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 155°. Wird beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure nur sehr allmählich gespalten.

o-Oxybenzal-N,N'-Dimethyl-o-Phenylendiamin $C_{15}H_{16}ON_2 = HO.C_6H_4.CH<^{N(CH_3)}_{N(CH_3)}>C_6H_4$. *B.* Aus symm. Dimethyl-o-Phenylendiamin (S. 361) und Salicylaldehyd (O. F., R., *B.* **34**, 4208). — Säulen (aus wenig Holzgeist). Schmelzp.: 155°.

*Phenylendiamin und Ketone und Chinone (*S. 564—565*). **N-o-Aminophenyl-Auramin** $H_2N.C_6H_4.N:C:[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ und Derivat s. *Hptw. Bd. IV, S. 1173—1174.*

Benzilderivat des 2-Amino-4-Nitrodiphenylamins $C_{26}H_{19}O_3N_3$ = $O_2N \cdot C_6H_3(N:C(C_6H_5).CO.C_6H_5) \cdot NH\,C_6H_5$. *B.* Aus Benzil und 2-Amino-4-Nitrodiphenylamin (S. 363) (Kehrmann, Natcheff, *B.* 31, 2427). — Hellgelbe Nadeln (aus viel Alkohol). Schmilzt unscharf gegen 200°. Unlöslich in Wasser. Nicht basisch. Löst sich in englischer Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe und geht in dieser Lösung innerhalb 24 Stunden in das Sulfat des N-Phenyl-Nitro-Diphenylchinoxaloniumhydroxyds über.

Condensationsproduct $C_{16}H_{20}ON_2$ aus o-Phenylendiamin und „Campherisochinon" (vgl. Spl. Bd. III, S. 371), welch' letzteres wahrscheinlich **Menthadiën-1,4(8)-ol(2)-on(3)** ist. — Farblose Nadeln (aus Methylalkohol oder Ligroïn). Schmelzp.: 122° bis 123° (Mascarelli, Samuel, *B.* 35, 3839). — Liefert ein Nitrosamin (Schmelzp.: 114°).

*Cyanderivate des o-Phenylendiamins (*S. 566—567*). **Benzoylphenylenguanidin** $C_{14}H_{11}ON_3 = C_6H_5.CO.N:C(NH)_2C_6H_4$. *B.* Aus Benzoylimidodithiokohlensäurediäthylester, o-Phenylendiaminchlorhydrat und Natriumäthylat beim Erwärmen (Wheeler, Johnson, *Am.* 26, 415). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 237°. Unlöslich in Chloroform, Benzol und Wasser.

S. 567, Z. 12 v. u. nach „schmelzen" schalte ein: „K: 0,0050 (Ostwald, Ph. Ch. **3**, *407)".*

*o-**Aminodiphenylamin-p-Sulfonsäure** $C_{12}H_{12}O_3N_2S = C_6H_5.NH \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot SO_3H$ (*S. 568, Z. 7 v. o.*). Verwendung für Rosindulin-Farbstoffe (durch Condensation mit Oxynaphtochinonimid oder Oxynaphtochinonanil) s.: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 79953, 85757; *Frdl.* IV, 439, 442. Auch durch gemeinschaftliche Oxydation mit α-Naphtylamin (oder Derivaten desselben) entstehen Rosinduline (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 86948; *Frdl.* IV, 443; vgl. auch D.R.P. 87207; *Frdl.* IV, 444).

*Piazthiol $C_6H_4N_2S = C_6H_4<{N \atop N}>S$ (*S. 568*). {*B.* ....(Hinsberg, ...}; Bayer & Co., D.R.P. 49191; *Frdl.* II, 534).

2) ***m-Phenylendiamin*** $C_6H_4(NH_2)_2$ (*S. 568—579*). *B.* Aus m-Nitranilin (Spl. Bd. II, S. 143) durch elektrolytische Reduction der Suspension in Kochsalzlösung unter Verwendung von Kupferkathoden (Boehringer & Söhne, D.R.P. 130742; *C.* **1902** I, 960). Durch elektrolytische Reduction von m-Dinitrobenzol (Spl. Bd II, S. 49) unter Anwendung von Zinnkathoden oder bei Anwesenheit eines Zinnsalzes (B. & S., D.R.P. 116942; *C.* **1901** I, 150). Aus Resorcin (Spl. Bd. II, S. 564) durch Erhitzen mit Ammoniumsulfit + NH_3 (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 117471; *C.* **1901** I, 350). — Wird in alkalischer Lösung von Ozon burgunderroth, vom Sauerstoff der Luft fast gar nicht, von salpetriger Säure oder H_2O_2 nicht gefärbt (Erlwein, Weyl, *B.* **31**, 3158). Giebt beim Kochen mit Schwefel in Alkohol eine Schwefelverbindung vom Schmelzp.: 73° (Kalle & Co., D.R.P. 86096; *Frdl.* IV, 1055). Ueber Producte, welche durch Erhitzen mit Schwefel entstehen, und deren Verwandlung durch schweflige Säure s.: Clayton Aniline Comp., D.R.P. 120504; *C.* **1901** I, 1128. Verwendung für Schwefelfarbstoffe vgl. auch: D. Vidal-Farbst.-Ges., D.R.P. 114802; *C.* **1900** II, 932, Cassella & Co., D.R.P. 135738; *C.* **1902** II, 1287. Mit wässeriger Bisulfitlösung entsteht ein diazotirbarer Schwefligsäureester (B. A.- u. S., D.R.P. 126136; *C.* **1901** II, 1138). Zur Einwirkung von Chloroform vgl.: Weinschenk, *Ch. Z.* **27**, 13. m-Phenylendiamin liefert bei der Condensation mit Acetessigester 7-Amino-α-Oxylepidin (Hptw. Bd. IV, S. 932) (Besthorn, Byvanck, *B.* **31**, 798), mit Aethylacetessigester ein Bz-Amino-α-Oxy-β-Aethyllepidin (Spl. zu Bd. IV, S. 943) (Bz., *B.* **31**, 2145). Einwirkung auf Bernsteinsäure, Bernsteinsäureanhydrid und Phtalsäureanhydrid: R. Meyer, Jos. Maier, *A.* **327**, 18, 24, 27, 36, 42. Verwendung für Triphenylmethan-Farbstoffe: Bayer & Co., D.R.P. 82634; *Frdl.* IV, 207. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl. z. B.: Oehler, D.R.P. 57429, 65515, 65863, 70147; *Frdl.* III, 737 ff.; D.R.P. 121438; *C.* **1901** II, 76; Höchster Farbw., D.R.P. 84292, 84658; *Frdl.* IV, 914—923; D.R.P. 113931; *C.* **1900** II, 751; C. & Co., D.R.P. 112218; *C.* **1900** II, 653; K. & Co., D.R.P. 135015; *C.* **1902** II, 1230. Verwendung diäthylirten m-Phenylendiamins zur Darstellung schwarzer Azofarbstoffe: C. & Co., D.R.P. 61202; *Frdl.* III, 549. Verwendung von m-Phenylendiamin zur Herstellung von Platintonbädern für Photographie: Valenta, *C.* **1899** I, 761. — Nachweis: Eine wässerige Lösung des Chlorhydrats giebt, mit einigen Tropfen einer

durch Essigsäure angesäuerten 1%igen Lösung von Acetaldehyd in 50%igem Alkohol erwärmt und wieder erkalten gelassen, eine prachtvolle Gelbfärbung mit grüner Fluorescenz (CUNIASSE, *C.* **1899** I, 1297). — *Salze: $C_6H_8N_2.2HNO_3$. Aus der wässerigen Lösung des Chlorhydrats mittels $AgNO_3$ (GABUTTI, *C.* **1902** I, 716). Farblose Krystalle, am Licht sich verändernd. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_6H_8N_2)2H_3PO_4$. Krystallmisch. Verändert sich beim Kochen mit Wasser nicht (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 262). — p-Toluolthiosulfonat (vgl. Spl. Bd. II, S. 84) $C_6H_8N_2(C_7H_8O_2S_2)_2$. Rhombische Blättchen (TRÖGER, LINDE, *Ar.* **239**, 140). — β-Naphtalinthiosulfonat (vgl. Spl. Bd. II, S. 106) $C_6H_8N_2(C_{10}H_8O_2S_2)_2$. Krystalle (T., L.).

*m-Phenylendiamin und salpetrige Säure (*S. 569*). Die Producte, welche durch Einwirkung von $NaNO_2$ + HCl entstehen, sind sehr von den Versuchsbedingungen abhängig und nicht einheitlich; wendet man auf 3 Mol. Phenylendiamin 4 Mol. HCl und 2 Mol. $NaNO_2$ an, so findet sich ziemlich reichlich Triaminoazobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1363) darunter; geht man vom zweifach salzsauren Salz aus, so verläuft die Farbstoffbildung stets unter Stickstoffentwickelung (TÄUBER, WALDER, *B.* **30**, 2111; vgl. auch MÖHLAU, L. MEYER, *B.* **30**, 2205). Beim raschen Eingiessen von Nitritlösung in saure m-Phenylendiaminlösungen bilden sich, neben Bismarckbraun (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1363), bis zu 20% 4-Nitroso-m-Phenylendiamin (s. u.) (T., W., *B.* **33**, 2116; D.R.P. 123375; *C.* **1901** II, 670).

***Chlor-m-Phenylendiamin** $C_6H_7N_2Cl = C_6H_3Cl(NH_2)_2$ (*S. 569*). a) *4-Chlor-m-Phenylendiamin $C_6H_3Cl^4(NH_2)_2^{1,3}$ (*S. 569*). *B.* Durch vorsichtige Reduction von 4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol (Spl. Bd. II, S. 50) mittels salzsauren Zinnchlorürs (COHN, FISCHER, *M.* **21**, 268). — Rhombische (LANG, *M.* **21**, 269) Platten oder Nadeln (aus Chloroform). Schmelzp.: 91°. Die heisse wässerige Lösung reducirt Silbernitrat und wird, angesäuert, durch $FeCl_3$ bezw. $K_2Cr_2O_7$ orange-, kirsch- und schliesslich dunkelroth gefärbt. Nach Austausch der NH_2 Gruppen gegen Chlor entsteht 1,2,4-Trichlorbenzol (Spl. Bd. II, S. 25). — $C_6H_7N_2Cl.HCl$. Nädelchen. Zersetzt sich gegen 205°. Leicht löslich in Wasser. — $(C_6H_7N_2Cl.HCl)_2PtCl_4$. Glänzende Krystalle. — $C_6H_7N_2Cl.H_2SO_4$. Nadeln (aus heissem Wasser). Zersetzt sich gegen 155°. — Oxalat $C_6H_7N_2Cl.C_2H_2O_4$. Nadeln (aus heissem Alkohol). Zersetzt sich gegen 185°. — Tartrat $C_6H_7N_2Cl.C_4H_6O_6$. Nadeln.

b) 5-Chlor-m-Phenyldiamin $C_6H_3Cl^5(NH_2)_2^{1,3}$. *B.* Durch Reduction des 5-Chlor-1,3-dinitrobenzols (Spl. Bd. II, S. 50) mit Sn und HCl (C., *M.* **22**, 119). — Rhombische (v. LANG, *M.* **22**, 120) Krystalle. Schmelzp.: 105—106°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser. Giebt, diazotirt und mit Cu_2Cl_2 + HCl behandelt, 1,3,5-Trichlorbenzol (Spl. Bd. II, S 25). — Chlorhydrat. Nädelchen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, sehr wenig in Aether und Benzol. — Platindoppelsalz. Dunkelgelbe Nädelchen. — Sulfat. Hellbraune Nädelchen.

Dichlor-m-Phenylendiamin $C_6H_6N_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2(NH_2)_2$. a) 2,5-Dichlor-m-Phenylendiamin. *B.* Aus 2,5-Dichlor-1,3-Dinitrobenzol (Hptw. Bd. II, S. 85) durch Reduction (MORGAN, *Soc.* **81**, 1382). — Farblose Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 99° bis 100°. Färbt sich an der Luft röthlich.

b) 4,6-Dichlor-m-Phenylendiamin. *B.* Aus dem Diacetylderivat, welches aus dem 1,3-Diacetylphenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 574) oder aus dem Diacetylderivat des 4-Chlor-m-Phenylendiamins (vgl. oben) durch Chloriren in Eisessig, sowie aus dem m-Phenylendiacetyldichloramin (S. 374) durch Kochen mit Eisessig entsteht, beim Kochen mit Natronlauge (M., *Soc.* **77**, 1206). — Farblose Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 136—137°. Verhalten zu Diazokörpern: M., *Soc.* **81**, 97.

***Brom-m-Phenylendiamin** $C_6H_7N_2Br = C_6H_3Br(NH_2)_2$ (*S. 569*). b) 4-Brom-m-Phenylendiamin. *B.* Durch Reduction von 4-Brom-1,3-Dinitrobenzol (Hptw. Bd. II, S. 87) mit Eisenfeilspähnen, Wasser und sehr wenig Salzsäure (MORGAN, *Soc.* **77**, 1204). — Prismatische Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 111—112°. Wird an der Luft leicht oxydirt. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser.

***4,6-Dibrom-1,3-Phenylendiamin** $C_6H_6N_2Br_2 = C_6H_2Br_2(NH_2)_2$ (*im Hptw. Bd. IV, S. 569, Z. 25 v. o. als* **2,4-Dibromphenylendiamin** *aufgeführt*). *B.* Durch Reduction von 4,6-Dibrom-1,3-Dinitrobenzol (Hptw. Bd. II, S. 87, Z. 2 v. u.) mit Zinkstaub und Essigsäure (85%) (JACKSON, COHOE, *Am.* **26**, 3). Das Diacetylderivat (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 574, Z. 9 v. u.) entsteht aus Diacetyl-4-Brom-m-Phenylendiamin (S. 374) in Eisessiglösung mit Brom; es wird mit Salzsäure verseift (M., *Soc.* **77**, 1208). — Nach Austausch von NH_2 gegen Brom resultirt 1,2,4,5-Tetrabrombenzol (Spl. Bd. II, S. 30).

4-Nitroso-m-Phenylendiamin $C_6H_7ON_3 = NO.C_6H_3(NH_2)_2$. *B.* Durch rasches Zugiessen einer Lösung von 150 g Natriumnitrit in 600 ccm Wasser zu einer Lösung von

324 g m-Phenylendiamin in 2,5 Liter Wasser + 444 g 33%iger Salzsäure + 3 kg Eis (neben viel Bismarckbraun; vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1363) (TÄUBER, WALDER, *B.* **33**, 2116; D.R.P. 123375; *C.* **1901** II, 670). — Granatrothe monokline Blättchen oder Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 210°. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Bei der Reduction in saurer Lösung entsteht 1,2,4-Triaminobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1121). Spaltet beim Erhitzen mit Natronlauge NH_3 ab. — Chlorhydrat. Rothbraune Nadeln oder fast schwarze Prismen. Leicht löslich.

***4-Nitro-m-Phenylendiamin** $C_6H_7O_2N_3 = NO_2.C_6H_3(NH_2)_2$ (*S. 569, Z. 18 v. u.*). *B.* Aus 4-Nitranilin-3-Sulfonsäure (Hptw. Bd. II, S. 575) durch Erhitzen mit wässerigem Ammoniak unter Druck auf 170—180° (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 130438; *C.* **1902** I, 1083). Verwendung für Azofarbstoffe: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 80973; *Frdl.* **IV**, 855; D.R.P. 105349; *C.* **1900** I, 380; D.R.P. 107731; *C.* **1900** I, 1055; D.R.P. 111453; *C.* **1900** II, 548; BAYER & Co., D.R.P. 97714; *C.* **1898** II, 692; Höchster Farbw., D.R.P. 126607; *C.* **1902** I, 84.

***Dinitro-m-Phenylendiamin** $C_6H_6O_4N_4$ (*S. 569*) $= C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)_2$. b) *4,6-Dinitro-m-Phenylendiamin $(NO_2)_2C_6H_2(NH_2)_2$ (*S. 569*). *B.* Aus 4,6-Dinitroresorcindimethyläther (vgl. Spl. Bd. II, S. 568) durch Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak im Rohre (BLANKSMA, MEERUM, TERWOGT, *R.* **21**, 288).

c) N,N'-Dinitrophenylendiamin(?) $C_6H_4(NH.NO_2)_2^{1,3}$(?). *B.* In geringen Mengen aus einer alkoholischen Lösung von m-Phenylendiamin-Nitrat mittels $AlCl_3$ in der Wärme (GARUTTI, *C.* **1902** I, 716). Dichtes, schwach gelbgefärbtes Oel von charakteristischem, nicht angenehmem Geruch und von stark saurer Reaction. Kp: 90°. Explodirt äusserst heftig ohne ersichtliche Ursache. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether.

***2,4,6-Trinitrophenylendiamin** $C_6H_5O_6N_5 = C_6H(NH_2)_2^{1,3}(NO_2)_3^{2,4,6}$ (*S. 570*). *B.* Aus 3-Chlor-2,4,6-Trinitro-Anisol (bezw. Phenetol) und NH_3 in Alkohol (BLANKSMA, *R.* **21**, 324).

S. 570, Z. 15 v. o. statt: „$C_6H_4(NO_2).NH.CH_3$" *lies:* „$C_6H_3(NO_2).NH.CH_3$".

***Dimethyl-m-Phenylendiamin** $C_8H_{12}N_2$ (*S. 570*). a) *1,1-Derivat, m-Aminodimethylanilin $NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ (*S. 570*). *Darst.* Durch Reduction des m-Nitrodimethylanilins (Spl. Bd. II, S. 151) mit Sn und HCl (JAUBERT, *Bl.* [3] **21**, 20). — Ueber rothe Farbstoffe der Rhodaminreihe aus m-Aminodimethylanilin bezw. dessen Dialkylderivaten und Phtalsäureanhydrid vgl.: MAJERT, D.R.P. 61867; *Frdl.* **III**, 187. — *Chlorhydrat. Schmelzp.: 218°.

S. 570, Z. 18 v. u. statt: „**6-Nitro-2-Dimethylphenylendiamin**" *lies:* „**6-Nitro-3-Dimethylphenylendiamin**".

4,6-Dinitrodimethylphenylendiamin $C_8H_{10}O_4N_4 = C_6H_2(NO_2)_2^{4,6}(NH.CH_3)_2^{1,3}$. *B.* Aus 4,6-Dichlor-1,3-Dinitrobenzol (Spl. Bd. II, S. 51) und alkoholischer Methylaminlösung (BLANKSMA, MEERUM, TERWOGT, *R.* **21**, 290). — Gelbe Krystalle, die bei 280° noch nicht schmelzen. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Wird durch HNO_3 in Trinitro-m-Phenylendimethyldinitramin (s. u.) verwandelt.

***2,4,6-Trinitrodimethylphenylendiamin** $C_8H_9O_6N_5 = C_6H(NO_2)_3^{2,4,6}(NH.CH_3)_2^{1,3}$ (*S. 570*). *B.* Aus 3-Chlor-2,4,6-Trinitro-Anisol (bezw. -Phenetol) und Methylamin in Alkohol (BL., *R.* **21**, 324). — Schmelzp.: 240°.

***Trinitro-m-Phenylendimethyldinitramin** $C_8H_7O_{10}N_7 = (NO_2)_3^{2,4,6}C_6H[N(NO_2).CH_3]_2^{1,3}$ (*S. 570, Z. 4 v. u. bis S. 571, Z. 5 v. o.*). *B.* Aus 4,6-Dinitrodimethyl-m-phenylendiamin (s. o.) und Salpetersäure (D: 1,52) (BL., ME., T., *R.* **21**, 291).

m-Aminophenyltrimethylammoniumhydroxyd $C_9H_{16}ON_2 = NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_3.OH$. Verwendung als Kuppelungscomponente für Azofarbstoffe: Höchster Farbw., D.R.P. 87257, 87584, 93499; *Frdl.* **IV**, 809, 810, 819; vgl. auch D.R.P. 87585; *Frdl.* **IV**, 811; D.R.P. 95530; *C.* **1898** I, 815; D.R.P. 98435, 98585, 98586; *C.* **1898** II, 839, 949; D.R.P. 100420; *C.* **1899** I, 656. — Chlorid $C_9H_{15}N_2Cl = NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_3Cl$. *B.* Durch Reduction von m-Nitrophenyltrimethylammoniumchlorid (Hptw. Bd. II, S. 331, Z. 7 v. u.) mit Zink oder Bisulfit (H. F., D.R.P. 87997; *Frdl.* **IV**, 68; D.R.P. 88557; *Frdl.* **IV**, 70). Durch Erhitzen seiner Acetyl- oder Benzoyl-Verbindung (S. 373, 376) mit conc. Salzsäure auf 100° (H. F.). Durch reductive Spaltung des m-Tetramethyldiaminoazobenzol-Dichlormethylats (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1361) (H. F.). Rhombische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol. Chlorhydrat. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. $ZnCl_2$-Doppelsalz. Prismen. Leicht löslich in Wasser.

***Trimethyl-m-Phenylendiamin** $C_9H_{14}N_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.NH.CH_3$ (*S. 571, Z. 6 v. o.*). Kp: 280°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol (J., *Bl.* [3] **21**, 23).

***Tetramethyl-m-Phenylendiamin** $C_{10}H_{16}N_2 = C_6H_4[N(CH_3)_2]_2$ (*S. 571*). *Darst.* Durch Behandlung von m-Phenylendiaminbromhydrat mit Methylalkohol bei 140—145°

und darauffolgende Behandlung des Products mit NH_3 bei 180° (Pinnow, Wegner, *B.* **30**, 3111; P., *B.* **32**, 1404). — Kp_{774}: 262,5—263° (P.). $D^{15,5}$: 0,9879. D^{44}: 0.9624 (P., W.). Liefert beim mehrstündigen Erhitzen mit 10%iger Salzsäure auf 180° bis zu 30% Resorcin und Spuren von Dimethyl-m-Aminophenol (J. Meyer, *B.* **30**, 2569).

* **4-Nitroso-Tetramethyl-m-phenylendiamin** $C_{10}H_{15}ON_3 = ON.C_6H_3[N(CH_3)_2]_2$ (*S. 571, Z. 17 v. u.*). Giebt durch Reduction Amino-Tetramethyl-m-phenylendiamin (P., W., *B.* **30**, 3110).

Dinitro-Tetramethylphenylendiamin $C_{10}H_{14}O_4N_4 = C_6H_2(NO_2)_2[N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Tetramethyl-m-Phenylendiamin (S. 370—371) in H_2SO_4 durch HNO_3 (P., W., *B.* **30**, 3119). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol oder Essigsäure).

Symm. Diäthyl-m-Phenylendiamin $C_{10}H_{16}N_2 = C_6H_4(NH.C_2H_5)_2$. Liefert beim Kochen mit salzsauren Nitrosodialkylanilinen violette Azinfarbstoffe (Cassella & Co., D.R.P. 59063; *Frdl.* III, 396).

2,4,6-Trinitrodiäthylphenylendiamin $C_{10}H_{13}O_6N_5 = C_6H(NO_2)_3^{2,4,6}.(NH.C_2H_5)_2^{1,3}$ *B.* Aus 3-Chlor-2,4,6-Trinitrophenetol und Aethylamin in Alkohol (Bl., *R.* **21**, 325). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 144°. Liefert beim Nitriren Trinitro-m-Phenylendiäthyldinitramin.

o-Nitrophenyl-m-Phenylendiamin, 2′-Nitro-3-Aminodiphenylamin $C_{12}H_{11}O_2N_3 = NH_2.C_6H_4.NH.C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch 6—7-stdg. Erhitzen eines Gemisches von je 25 g o-Nitrochlorbenzol und wasserfreiem Natriumacetat in einer Kohlensäureatmosphäre auf 170—180° unter allmählichem Zufügen von m-Phenylendiamin (Kehrmann, Steiner, *B.* **34**, 3090). — Rothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aether und Benzol, in viel Wasser mit orangegelber Farbe löslich. — Sulfat. Gelbbraune Prismen oder gelbe Nadeln aus Alkohol. Leicht löslich siedendem Wasser und Alkohol.

***o,p-Dinitrophenyl-m-Phenylendiamin, 2′,4′-Dinitro-3-Aminodiphenylamin** $C_{12}H_{10}O_4N_4 = (NH_2)^3C_6H_4.NH.C_6H_3(NO_2)_2^{2,4}$ (*S. 573, Z. 1 v. o.*). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Nietzki, D.R.P. 59157; *Frdl.* III, 567.

2,4,6-Trinitro-3-Aminodiphenylamin, 1-Amino-3-Anilino-2,4,6-Trinitrobenzol $C_{12}H_9O_6N_5 = C_6H(NH_2)(NH.C_6H_5)(NO_2)_3$. *B.* Aus 3-Anilino-2,4,6-Trinitroanisol und NH_3 in Alkohol (Blanksma, *R.* **21**, 325). — Gelbe Krystalle. Schmelzpunkt: 186°.

2′,4′,6′-Trinitro-3-Aminodiphenylamin $C_{12}H_9O_6N_5 = H_2N.C_6H_4.NH.C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von Pikrylchlorid mit gleichen Mengen salzsauren m-Phenylendiamins und Natriumacetat in alkoholischer Lösung (Jaubert, *B.* **31**, 1181). — Orangerothe Krystalle aus Aceton. Schmelzp.: 206—207°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Seine Diazoverbindung liefert mit Salicylsäure einen orangefarbenen Azofarbstoff. Bei der Oxydation mit salzsaurem p-Phenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 580) entsteht ein in sehr blaustichigen Nuancen färbendes, sehr wenig lösliches Trinitrophenosafranin.

2,3′-Diaminodiphenylamin $NH_2.C_6H_4.NH.C_6H_4.NH_2$ *s. Spl. zu Bd. IV, S. 1169.*

1-Methylamino-3-Anilino-2,4,6-Trinitrobenzol $C_{13}H_{11}O_6N_5 = C_6H(NH.CH_3)(NH.C_6H_5)(NO_2)_3$. *B.* Aus 3-Anilino-2,4,6-Trinitroanisol und Methylamin in Alkohol (Bl., *R.* **21**, 325). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 174°.

***2′,4′-Dinitro-3-Dimethylaminodiphenylamin** $C_{14}H_{14}O_4N_4 = (NO_2)_2C_6H_3.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$ (*S. 573, Z. 8 v. o.*). {*B.* .... (Jaubert, *B.* **28**, 511}; vgl. Soc. St. Denis, D.R.P. 54157; *Frdl.* II, 183; Bayer & Co., D.R.P. 117066; *C.* **1901** I, 211). — Giebt mit Schwefel und Schwefelalkali einen olivgrünen Baumwollfarbstoff.

2′,4′,6′-Trinitro-3-Dimethylaminodiphenylamin $C_{14}H_{13}O_6N_5 = (NO_2)_3C_6H_2.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Durch 5—6-stdg. Kochen von m-Aminodimethylanilin-Chlorhydrat (S. 370), Pikrylchlorid und Natriumacetat in alkoholischer Lösung (J., *B.* **31**, 1182). — Rothbraune Krystallmasse.

2′,4′-Dinitro-3′,6′-Diäthoxy-3-Dimethylaminodiphenylamin *s. Hptw. Bd. II, S. 949, Z. 27 v. o.*

***Diphenyl-m-Phenylendiamin** $C_{18}H_{16}N_2 = C_6H_4(NH.C_6H_5)_2$ (*S. 572*). Condensirt sich mit Nitrosodimethylanilin zu dem blauen Farbstoff „Indazin M.“ $Cl(CH_3)_2N:C_6H_3{<}\substack{N \\ N(C_6H_5)}{>}C_6H_2.NH.C_6H_5$ (Durand, Huguénin & Co., D.R.P. 47549; *Frdl.* II, 181; O. Fischer, Hepp, *A.* **262**, 263). Verwendung zur Darstellung schwarzfärbender Polyazofarbstoffe: Poirrier, Rosenstiehl, D.R.P. 52616; *Frdl.* II, 322.

***1,3-Dianilino-4,6-Dinitrobenzol** $C_{18}H_{14}O_4N_4 = C_6H_2(NH.C_6H_5)_2(NO_2)_2$ (*S. 572*). *B.* Durch 1/2-stdg. Erwärmen von 4,6-Dibrom-1,3-Dinitrobenzol mit überschüssigem Anilin (Jackson, Cohoe, *Am.* **26**, 4).

[illegible]

... -Dinitro-m-Phenylendiamin [illegible]

[illegible] Leicht löslich in heissem Wasser mit gelbrother Farbe, schwer in Alkohol.

[illegible] -p-Oxy-m-carboxyphenyl-4,6-Dinitro-m-Phenylendiamin [illegible] *B.* Aus 4,6-Dichlor-[illegible] (B. A. u. S.-F., D.R.P. 114276; [illegible]). — [illegible] aus Alkohol. Schmelzp.: 236° (unter Zersetzung). Verwendung für [illegible] B. A. u. S.-F.

p-[illegible]-p-Oxy-m-carboxyphenyl-4,6-Dinitro-m-Phenylendiamin [illegible] *B.* Aus 4,6-Dichlor-[illegible] p-Amidophenol und p-Amidosalicylsäure (B. A. u. S.-F., D.R.P. 114276, [illegible]). — [illegible] Krystalle (aus heissem Alkohol). Schmelzp. (unter Zersetzung) [illegible]. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Sodalösung mit rother Farbe.

Tetraphenyl-m-Phenylendiamin $C_{30}H_{24}N_2 = C_6H_4[N(C_6H_5)_2]_2$. *B.* Aus o- oder m- oder p-[illegible] und Diphenylaminkalium, neben anderen Producten (Häussermann, Bauer, *B.* 32, 1914; H., *B.* 33, 939; H., *B.* 34, 38). — Mikroskopische Nadeln aus Aceton. Schmelzp.: 137,5—138°. Löslich in ca. 800 Thln. Methylalkohol von 15°. Leicht löslich in Benzol und Aceton, etwas weniger in Eisessig und kaltem Alkohol. Die Lösung in Schwefelsäure wird durch Nitrite, Nitrate u. s. w. intensiv blau gefärbt. Nitrit färbt die Eisessiglösung grün.

Nitro-Tetraphenyl-m-phenylendiamin $C_{30}H_{23}O_2N_3 = C_{30}H_{23}(NO_2)N_2$. *B.* Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf in Eisessig gelösten Tetraphenyl-m-Phenylendiamin (s. o.) (H., Ba., *B.* 32, 1914; H., *B.* 33, 939). — Bräunlichgelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 186—187°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Eisessig und Aceton, ziemlich schwer in Alkohol.

*Dinitrotolyl-m-Phenylendiamin, 3-Amino-2',6'-Dinitro-4'-Methyldiphenylamin $C_{13}H_{12}O_4N_4 = NH_2.C_6H_4.NH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$ (*S. 572, Z. 11 v. u.*). Giebt mit Natriumäthylat eine sehr unbeständige grüne Färbung (JAC., ITTNER, *Am.* **19**, 199, 206).

*Dinitrotolyl-Tribrom-m-Phenylendiamin, 3-Amino-Tribrom-2',6'-Dinitro-4'-Methyldiphenylamin $C_{13}H_9O_4N_4Br_3 = NH_2.C_6HBr_2.NH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$ (*S. 572, Z. 6 v. u.*). Giebt mit Natriumäthylat eine unbeständige purpurblaue Färbung (JAC., I., *Am.* **19**, 199, 206).

*Di-p-Tolyl-m-Phenylendiamin $C_{20}H_{20}N_2 = C_6H_4(NH.C_6H_4.CH_3)_2$ (*S. 572—573*). *Darst.* Aus Resorcin, p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin (PAUL, *Z. Ang.* **1897**, 22).

S. 573, Z. 5 v. o. statt: „338" lies: „333".

α-Naphtyl-m-Phenylendiamin $C_{16}H_{14}N_2 = NH_2.C_6H_4.NH.C_{10}H_7$. *B.* Aus gleichen Gewichtstheilen m-Phenylendiamin und α-Naphtol bei 270—300° im CO_2-Strome (MERZ, STRASSER, *J. pr.* [2] **60**, 545). — Prismen. Schmelzp.: 94,5—95°. Kp_{11}: 275—280°. Etwas löslich in heissem Wasser, leicht in heissem Alkohol, sehr leicht in Aether und heissem Benzol. Die Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch $NaNO_2$ erst grün, dann grau, mit KNO_3 erst gelbgrün, dann zuletzt braun. — $C_{16}H_{14}N_2.HCl$. Nadeln. Leicht löslich in heissem Alkohol, fast unlöslich in starker Salzsäure. Wird durch siedendes Wasser zersetzt. — $(C_{16}H_{14}N_2)_2H_2SO_4$. Blättchen.

Di-α-naphtyl-m-Phenylendiamin $C_{26}H_{20}N_2 = C_6H_4(NH.C_{10}H_7)_2$. *B.* Aus m-Phenylendiamin und überschüssigem α-Naphtol bei 270—290° im CO_2-Strome (M., ST., *J. pr.* [2] **60**, 550). — Prismen. Schmelzp.: 137,5—138°. (Die frisch destillirte Masse krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp.: 100° und geht beim Erhitzen etwas über den Schmelzpunkt in die höher schmelzende Form über). Schwer löslich in heissem Alkohol und Aether. Bei 19° löslich in 19,3 Theilen Benzol zu blau fluorescirender Lösung. Hat kaum basische Eigenschaften. $NaNO_2$ und KNO_3 in H_2SO_4 färben wie bei der Mononaphtylverbindung (s. o.).

m-Dimethylaminophenyl-β-Naphtylamin $C_{18}H_{18}N_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.NH.C_{10}H_7$. *B.* Aus m-Aminodimethylanilin (S. 370) und β-Naphtol bei 230° (SANDOZ & Co., D.R.P. 73378; *Frdl.* **III**, 519). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 110°.

α-Naphtyl-β-Naphtyl-m-Phenylendiamin $C_{26}H_{20}N_2 = C_6H_4(NH.C_{10}H_7)_2$. *B.* α-Naphtyl-m-Phenylendiamin (s. o.) und siedendes β-Naphtol werden bei Luftabschluss zum Sieden erhitzt (M., ST., *J. pr.* [2] **60**, 562). — Nädelchen. Schmelzp.: 140°. Kp_{6-7}: 355—358°. Leicht löslich in siedendem Benzol, schwer in siedendem Alkohol und Aether. 1 Thl. löst sich in 34,9 Thle. Benzol von 25°.

*Di-β-naphtyl-m-Phenylendiamin $C_{26}H_{20}N_2 = C_6H_4(NH.C_{10}H_7)_2$ (*S. 573—574*). [*B.* .... (GÄSS, ELSÄSSER, ...]; D.R.P. 74782; *Frdl.* **III**, 518). Verwendung für Triphenylmethanfarbstoffe: Höchster Farbw., D.R.P. 125577; *C.* **1901** II, 1188. Darstellung von Sulfonsäuren und Condensation derselben mit Nitrosodimethylanilin (bezw. Aminoazokörpern), sowie gemeinschaftliche Oxydation mit Paradiaminen in Gegenwart von Thiosulfat: DAHL & Co., D.R.P. 77227; *Frdl.* **III**, 324; D.R.P. 77522, 79815, 79858, 90275; *Frdl.* **IV**, 422, 467, 621.

*Acetyl-m-Phenylendiamin $C_8H_{10}ON_2 = NH_2.C_6H_4.NH.CO.CH_3$ (*S. 574*). Verwendung für Triphenylmethanfarbstoffe: BAYER & Co., D.R.P. 82634; *Frdl.* **IV**, 207. Verwendung für Polyazofarbstoffe: Farbw. Friedrichsfeld, D.R.P. 96667; *C.* **1898** II, 528; D.R.P. 96769; *C.* **1898** II, 319.

Monoacetyl-4-Chlor-m-Phenylendiamin $C_8H_9ON_2Cl = NH_2.C_6H_3Cl.NH.CO.CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-m-Phenylendiamin (S. 369) mittels Acetanhydrid + Alkali (COHN, FISCHER, *M.* **21**, 273). — Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 170°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und Alkohol.

*Dimethyl-Acetyl-m-Phenylendiamin, Acetyl-m-Aminodimethylanilin $C_{10}H_{14}ON_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.NH.CO.CH_3$ (*S. 574*). *Darst.* Durch 12-stdg. Kochen von 100 g salzsaurem Aminodimethylanilin (S. 370) mit 40 g Na_2CO_3, 10 g geschmolzenem Chlorzink und 600 g Eisessig (JAUBERT, *Bl.* [3] **21**, 22). — Weisses Krystallpulver. Leicht löslich in Alkohol und verdünnten Säuren.

m-Acetylaminophenyl-Trimethylammoniumhydroxyd $C_{11}H_{18}O_2N_2 = CH_3.CO.NH.C_6H_4.N(CH_3)_3.OH$. *B.* Das Jodid entsteht durch Kochen von Acetyl-m-Phenylendiamin (s. o.) mit CH_3J und Natronlauge in Methylalkohol, bezw. durch Kochen von Dimethylacetyl-m-Phenylendiamin (s. o.) mit CH_3J in Benzol (Höchster Farbw., D.R.P. 88557; *Frdl.* **IV**, 70). — Chlorid. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — Jodid. Prismen. Zersetzt sich bei 210—215°.

*Trimethyl-Acetyl-m-Phenylendiamin $C_{11}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.N(CH_3).CO.CH_3$ (*S. 574*). *B.* Durch Erhitzen von Acetyl-m-Aminodimethylanilin (s. o.) mit CH_3J

und Methylalkohol (JAUBERT, *Bl.* [3] **21**, 24). — Kp: 280°. — $C_{11}H_{16}ON_2.HJ$. Durchsichtige grosse Krystalle.

m-Acetaminodiäthylanilin $C_{12}H_{18}ON_2 = (C_2H_5)_2N.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. Giebt beim Erhitzen mit Tetramethyldiaminobenzhydrol und verdünnter Essigsäure eine Leukoverbindung, die, mit Bleisuperoxyd oxydirt, einen blauen Farbstoff liefert (B. & Co., D.R.P. 81374; *Frdl.* **IV**, 204).

m-Acetylaminodibenzylanilin $C_{22}H_{22}ON_2 = (C_7H_7)_2N.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. *B.* Durch Benzylirung des m-Nitranilins (Spl. Bd. II, S. 143), Reduction und Acetylirung (B. & Co., D.R.P. 81374; *Frdl.* **IV**, 204). — Nadeln. Schmelzp.: 144—145°.

Diacetyl-5-Chlor-m-Phenylendiamin $C_{10}H_{11}O_2N_2Cl = C_6H_3Cl(NH.CO.CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen des 5-Chlor-m-Phenylendiamins (S. 369) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (C., *M.* **22**, 121). — Hellbraune Nädelchen (aus Nitrobenzol). Schmelzp.: oberhalb 300°.

Diacetyldichlorphenylendiamin $C_{10}H_{10}O_2N_2Cl_2$. a) m-Phenylendiacetyldichloramin $C_6H_4(NCl.CO.CH_3)_2$. *B.* Aus 1,3-Diacetylphenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 574) in wässeriger Kaliumbicarbonatlösung und Natriumhypochloritlösung (MORGAN, *Soc.* **77**, 1207). — *Darst.* Durch Zufügen einer alkoholischen Lösung von 1,3-Diacetylphenylendiamin zu 0,3-fach normaler kaliumbicarbonathaltiger Kaliumhypochloritlösung (CHATTAWAY, ORTON, *B.* **34**, 163). — Vierseitige Prismen (aus Chloroform + Petroleumäther). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 160—161° und verpufft bald darauf (CH., O.). Schmelzp.: 150—151° (M.). Geht beim Kochen mit Eisessig in Diacetyl-4,6-Dichlorphenylendiamin (s. u.) über.

b) Diacetyl-4,6-Dichlor-m-Phenylendiamin $C_6H_2Cl_2(NH.CO.CH_3)_2$. Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 260° (M., *Soc.* **77**, 1206).

c) Diacetyl-2,5-Dichlorphenylendiamin $C_6H_2Cl_2(NH.C_2H_3O)_2$. Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmilzt über 260° (M., *Soc.* **81**, 1383).

4,6-Dichlor-1,3-Diacetyldichlordiaminobenzol $C_{10}H_8O_2N_2Cl_4 = C_6H_2Cl_2(NCl.CO.CH_3)_2$. Prismen. Schmelzp.: 127°. Zersetzt sich bei ca. 240° (CH., O., *B.* **34**, 164).

Diacetyl-4-Brom-m-Phenylendiamin (vgl. S. 369) $C_{10}H_{11}O_2N_2Br = C_6H_3Br(NH.CO.CH_3)_2$. Nadeln (aus Chloroform und Benzol). Schmelzp.: 197—198° (M., *Soc.* **77**, 1205).

S. 574, Z. 9 v. u. statt: „**Diacetyl-2,4-Dibromphenylendiamin**" *lies:* „**Diacetyl-4,6-Dibromphenylendiamin**".

4,6-Dibrom-1,3-Diacetyldichloraminobenzol $C_{10}H_8O_2N_2Cl_2Br_2 = C_6H_2Br_2(NCl.CO.CH_3)_2$. Prismen. Schmelzp.: 181°. Zersetzt sich bei 220—230° (CH., O., *B.* **34**, 164).

4,6-Dibrom-1-Acetamino-3-Acetbromaminobenzol $C_{10}H_9O_2N_2Br_3 = CH_3.CO.NH.C_6H_2Br_2.NBr.CO.CH_3$. *B.* Durch Zufügen einer alkoholischen Lösung von 1,3-Diacetylphenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 574) zu einer eiskalten, nur wenig $KHCO_3$ enthaltenden Lösung von unterbromiger Säure (CH., O., *B.* **34**, 165). — Hellgelber Niederschlag. Schmilzt bei 60—70° unter theilweiser Zersetzung. Wird von Wasser oder Eisessig rasch hydrolysirt.

4,6-Dibrom-1,3-Diacetyldibromdiaminobenzol $C_{10}H_8O_2N_2Br_4 = C_6H_2Br_2(NBr.CO.CH_3)_2$. *B.* Durch Schütteln von in Chloroform suspendirtem 1,3-Diacetylphenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 574) mit einer überschüssiges Kaliumdicarbonat enthaltenden Lösung von unterbromiger Säure (CH., O., *B.* **34**, 165). — Schwefelgelbe Prismen. Schmelzpunkt: 172° (unter Zersetzung).

S. 575, Z. 1 v. o. streiche .... „**nitroso**" ....

***Diacetyl-Nitro-m-Phenylendiamin** $C_{10}H_{11}O_4N_3 = NO_2.C_6H_3(NH.CO.CH_3)_2$ (*S. 575*). *B.* Beim Eintragen von 1,3-Diacetylphenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 574) in kalte abgeblasene Salpetersäure (D: 1,48) (GALLINEK, *B.* **30**, 1912). — 10 g lösen sich in ca. 1000 ccm Alkohol. Giebt bei der Reduction mit $SnCl_2$ und der berechneten Menge HCl in alkoholischer Lösung 1,2-Aethenyl-1,2,4-Triaminobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1149).

Bis-m-aminophenylharnstoff $C_{13}H_{14}ON_4 = CO(NH.C_6H_4.NH_2)_2$. *B.* Durch Reduction von Di-m-nitrocarbanilid (Spl. Bd. II, S. 187) (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 154). — Nadeln. Schmelzp.: 208—209°. Löslich in siedendem Wasser. Verwendung zur Darstellung von Disazofarbstoffen: BAYER & Co., D.R.P. 134932; *C.* **1902** II, 1023. — $C_{13}H_{14}ON_4.2HCl$. Weisser krystallinischer Niederschlag. Löslich in Wasser. — $C_{13}H_{14}ON_4.2HCl.2SnCl_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln.

***m-Phenylenharnstoff** $(C_7H_6ON_2)_x = [C_6H_4(NH)_2CO]_x$ (*S. 575*). *B.* Aus Urethan (Spl. Bd. I, S. 710) und m-Phenylendiamin bei 150° in Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat (MANUELLI, BECCHI, *R. A. L.* [5] **9** II, 270). — Bräunt sich bei 320° ohne zu schmelzen. Wird sowohl von alkoholischem Ammoniak bei 120° als auch von conc. Salzsäure bei 160° in CO_2 und m-Phenylendiamin zerlegt (R. MEYER, v. LUTZAU, *A.* **327**, 6).

Chlorid aus m-Phenylenharnstoff $C_7H_5N_2Cl$. *B.* Durch Einwirkung von PCl_5 (M., B., *R. A. L.* [5] **9** II, 272). — Weiss, amorph. Zersetzt sich bei 200° ohne zu schmelzen.

m-Phenylendicarbylamin $C_8H_4N_2 = C_6H_4(N\,C)_2^{1,3}$. *B.* Aus m-Phenylendiamin, Chloroform und Kali (vgl. die p-Verbindung, S. 386) (KAUFLER, *B.* **34**, 1579). — Widerlich riechende Nadeln, die sich innerhalb 24 Stunden zersetzen, sich bei 75° schwärzen und bei 90—95° unter Gasentwickelung schmelzen. Geht durch Erhitzen in Isophtalsäurenitril (Hptw. Bd. II, S. 1827) über.

m-Aminophenylthioharnstoff $C_7H_9N_3S = H_2N.C_6H_4.NH.CS.NH_2$. *B.* Analog der p-Verbindung (S. 387) (FRERICHS, HUPKA, *Ar.* **241**, 164). — Schwach gelblich gefärbte Krystalle. Schmelzp.: 170°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol und Wasser. — $C_7H_9N_3S.HCl$. Farblose Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $(C_7H_9N_3S)_2.H_2SO_4$. Weisse Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol.

***m-Phenylendithioharnstoff** $C_8H_{10}N_4S_2 = C_6H_4(NH.CS.NH_2)_2$ (*S. 576*). Beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelnatrium auf 200° entsteht ein olivgrüner Schwefelfarbstoff (KALLE & Co., D.R.P. 139429; *C.* **1903** I, 904).

m-Aminophenylglycin $C_8H_{10}O_2N_2 = NH_2.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2H$ (*vgl. Hptw. Bd. IV, S. 576, Z. 8—14 v. o.*) Vereinigt sich mit Tetrazoverbindungen vom Typus des Tetrazodiphenyls zu leicht löslichen substantiven Baumwollfarbstoffen (Höchster Farbw., D.R.P. 96857; *C.* **1898** II, 320).

***m-Aminophenyloxamidsäure** $C_8H_8O_3N_2 = NH_2.C_6H_4.NH.CO.CO_2H$ (*S. 577*). Verwendung zur Darstellung von Polyazofarbstoffen: Farbw. Friedrichsfeld, D.R.P. 86791, 86792; *Frdl.* **IV**, 958—964; D.R.P. 94685; *C.* **1898** I, 358; D.R.P. 99126; *C.* **1899** I, 156.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 577 aufgeführte *„**m-Acetaminophenyloxamidsäure**" *von Schiff und Ostrogovich hat wahrscheinlich eine andere Constitution* (KOLLER, *B.* **36**, 411).

m-Acetaminophenyloxamidsäure $C_{10}H_{10}O_4N_2 = C_2H_3O.NH.C_6H_4.NH.CO.CO_2H$. *B.* Aus m-Aminophenyloxamidsäure (s. o.) und Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von Soda (K., *B.* **36**, 413). — Nadeln (aus essigsäurehaltigem Wasser). Schmelzp.: 209° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

m-Aminophenylsuccinamidsäure(?) $C_{10}H_{12}O_3N_2 = H_2N.C_6H_4.NH.CO.C_2H_4.CO_2H$(?). *B.* Aus m-Phenylendiamin und Bernsteinsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 284) in Essigester-Lösung (R. MEYER, JOS. MAIER, *A.* **327**, 38). — Weisse Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Der Schmelzpunkt erhöht sich ziemlich schnell von selbst; er wurde zwischen 156° und 171° beobachtet. Ein bei 166° schmelzendes Präparat wurde bei 172° unter Aufschäumen undurchsichtig und schmolz dann bei 183° von neuem. Das frisch dargestellte Product ist in conc. Salzsäure löslich, wird aber allmählich unlöslich. Geht leicht, z. B. beim Kochen mit Wasser, in m-Phenylendisuccinamidsäure (s. u.) über.

m-Aminosuccinanil $C_{10}H_{10}O_2N_2 = NH_2.C_6H_4.N(CO)_2C_2H_4$. *B.* Durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung mit Eisen und Essigsäure (R. M., J. M., *A.* **327**, 48). — Gelbliche Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 196—198°. Ziemlich löslich in Alkohol und Aceton. Lässt sich diazotiren.

m-Phenylendisuccinamidsäure $C_{14}H_{16}O_6N_2 = C_6H_4(NH.CO.C_2H_4.CO_2H)_2$. *B.* Beim Erwärmen von m-Phenylendiamin und Bernsteinsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 284) in alkoholischer Lösung (R. M., J. M., *A.* **327**, 31). Aus der m-Aminophenylsuccinamidsäure $C_{10}H_{12}O_3N_2$(?) (s. o.) durch Kochen mit Wasser (R. M., J. M., *A.* **327**, 38). — Krystalle aus Wasser. Sintert bei 180°, schmilzt gegen 215° und schäumt bei 220—221° auf. Ziemlich schwer löslich in indifferenten Mitteln. Wird durch conc. Salzsäure momentan verseift.

Disuccinyl-m-Phenylendiamin $C_{14}H_{12}O_4N_2 = C_6H_4(NC_4H_4O_2)_2$. *B.* Aus m-Phenylendiamin und Bernsteinsäure (Spl. Bd. I, S. 282) durch ½ stdg. Erhitzen auf 200° (BIEDERMANN, *B.* **9**, 1669). — Krystalle. Schmilzt oberhalb 360°. Sublimirt bei Dunkelrothgluth. Sehr wenig löslich in Eisessig, sonst unlöslich in den gewöhnlichen Mitteln. Löst sich unzersetzt in heisser rauchender Salpetersäure.

Bis-p-Toluolsulfonyl-m-Phenylendiamin $C_{20}H_{20}O_4N_2S_2 = [C_6H_4(CH_3).SO_2.NH]_2C_6H_4$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäurechlorid (Spl. Bd. II, S. 76) und m-Phenylendiamin in Pyridin (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **35**, 315). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 172°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Wird durch kalte conc. Schwefelsäure verseift.

Bis-o-Nitro-p-toluolsulfonyl-m-Phenylendiamin $C_{20}H_{18}O_8N_4S_2 = [C_6H_3(CH_3)(NO_2).SO_2.NH]_2C_6H_4$. *B.* Auf Zusatz einer ätherischen Lösung von 2-Nitrotoluol-4-Sulfonsäurechlorid (2 Mol.) (Hptw. Bd. II, S. 139) zu einer Lösung von m-Phenylendiaminchlorhydrat (1 Mol.) (Hptw. Bd. IV, S. 568) in Natriumcarbonat (R., C., *B.* **34**, 3002) — Rhombische Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 197° (R., C., *B.* **35**, 314).

Leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich in heissem Benzol, schwer in Chloroform, unlöslich in Wasser.

Chlorhydrat des Bis-o-Amino-p-toluolsulfonyl-m-Phenylendiamins $C_{20}H_{24}O_4N_4Cl_2S_2 = [C_6H_3(CH_3)(NH_2.HCl).SO_2.NH]_2C_6H_4$. *B.* Aus dem Bis-o-Nitro-p-toluolsulfonyl-m-Phenylendiamin (s. o.) mittels Sn + HCl (R., C., *B.* **34**, 3003). — Farblose Prismen (aus Wasser).

N-1-p-Toluolsulfonyl-4-Chlor-m-Phenylendiamin $C_{13}H_{13}O_2N_2ClS = Cl^4(NH_2)^3C_6H_3.NH^1.SO_2.C_6H_4(CH_3)^4$. *B.* Aus p-Toluolsulfonyl-4-Chlor-3-Nitroanilin durch Reduction (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 135016; *C.* **1902** II. 1165). — Schmelzp.: 128°.

***Benzoyl-m-Phenylendiamin** $C_{13}H_{12}ON_2 = NH_2.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$ (*S. 577–578*). *B.* Durch Reduction von Benzoyl-m-Nitranilid (Hptw. Bd. II, S. 1163) mit Eisen und Essigsäure (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3342). — Schmelzp.: 125°. Verwendung für Azofarbstoffe: Soc. St. Denis, D.R.P. 65080; *Frdl* **III**, 731.

m-Benzoylaminodimethylanilin (vgl. S. 370) $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 163–164° (BAYER & Co., D.R.P. 81374; *Frdl.* **IV**, 204).

m-Benzoylaminophenyltrimethylammoniumhydroxyd $C_{16}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.N(CH_3)_3.OH$. *B.* Das Jodid entsteht durch Erhitzen von m-Benzoylaminodimethylanilin (s. o.) mit CH_3J auf 100° (Höchster Farbw., D.R.P. 88557; *Frdl.* **IV**, 70). — Chlorid. Sehr leicht löslich in Wasser. — Jodid. Blättchen aus Alkohol; Spiesse aus Wasser. Schmelzp.: 170°.

Dibenzoylchlorphenylendiamin $C_{20}H_{15}O_2N_2Cl = C_6H_3Cl(NH.CO.C_6H_5)_2$. a) Dibenzoyl-4-Chlor-m-Phenylendiamin (vgl. S. 369). Nadeln aus Chloroform oder Benzol. Schmelzp.: 178° (MORGAN, *Soc.* **77**, 1206; COHN, FISCHER, *M.* **21**, 273). Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Chloroform, schwer in Aether, unlöslich in Wasser.

b) Dibenzoyl-5-Chlor-m-Phenylendiamin. *B.* Durch Auflösen des 5-Chlor-m-Phenylendiamins (S. 369) in überschüssigem Benzoylchlorid (C., *M.* **22**, 121). — Hellbraune Nädelchen. Schmelzp.: 254–255°.

Dibenzoyl-Dichlor-m-phenylendiamin $C_{20}H_{14}O_2N_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2(NH.CO.C_6H_5)_2$. a) Dibenzoyl-2,5-Dichlor-m-Phenylendiamin (vgl. S. 369). Prismen aus Aethylacetat. Schmelzp.: 220° (M., *Soc.* **81**, 1388).

b) Dibenzoyl-4,6-Dichlor-m-Phenylendiamin (vgl. S. 369). Nadeln (aus Benzol oder Chloroform). Schmelzp.: 187° (M., *Soc.* **77**, 1208).

Dibenzoyl-4-Brom-m-Phenylendiamin $C_{20}H_{15}O_2N_2Br = C_6H_3Br(NH.CO.C_6H_5)_2$. Nadeln aus Benzol oder Chloroform. Schmelzp.: 178,5° (M., *Soc.* **77**, 1205).

Bis-p-Methoxythiobenzoyl-m-Phenylendiamin $C_{22}H_{20}O_2N_2S_2 = C_6H_4(NH.CS.C_6H_4.O.CH_3)_2$. *B.* Aus m-Phenylensenföl (Hptw. Bd. IV, S. 576), Anisol (Spl. Bd. II, S. 354) und $AlCl_3$ (GATTERMANN, *J. pr.* [2] **59**, 592). — Gelbe mikroskopische Nadeln aus Xylol. Schmelzp.: 218–219°. Schwer löslich in Alkohol und CS_2.

Bis-p-Aethoxythiobenzoyl-m-Phenylendiamin $C_{24}H_{24}O_2N_2S_2 = C_6H_4(NH.CS.C_6H_4.O.C_2H_5)_2$. *B.* Aus m-Phenylensenföl (Hptw. Bd. IV, S. 576), Phenetol (Spl. Bd. II, S. 354) und $AlCl_3$ (G., *J. pr.* [2] **59**, 592). — Nadeln aus Xylol. Schmelzp.: 233°.

Benzoylcyanidderivat des Benzoyl-m-Phenylendiamins, Phenyl-μ-Cyanazomethin-3-Benzaminophenyl $C_{21}H_{15}ON_3 = C_6H_5.C(CN):N.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation des bei der Condensation von Benzoyl-m-Phenylendiamin (s. o.) mit Benzaldehydcyanhydrin (Spl. Bd. II, S. 924) erhaltenen Harzes mit $KMnO_4$ in Aceton (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3343). — Hellgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 189°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich.

*Phtalsäurederivate (*S 578*). ***m-Aminophenylphtalamid** $C_{14}H_{10}O_2N_2 = H_2N.C_6H_4.N(CO)_2C_6H_4$ (*die im Hptw. Bd. IV, S. 578, Z. 23 v. u. als* **Monophtalyl-m-Phenylendiamin** *aufgeführte Verbindung*). *B.* Durch Reduction von m-Nitrophtalanil (Hptw. Bd. II, S. 1804) mit Eisen und Essigsäure (R. MEYER, JOS. MAIER, *A.* **327**, 51). Aus m-Phenylendiamin und Phtalsäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 1048–1049) in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (R. M., J. M., *A.* **327**, 42). — Blassgelbe Nadeln. Schmelzp.: 190°. Ist basisch und lässt sich diazotiren.

Dibenzyliden-m-Phenylendiamin $C_{20}H_{16}N_2 = C_6H_4(N:CH.C_6H_5)_2$. *B.* Durch Schütteln von m-Phenylendiamin mit Benzaldehyd in wässeriger Lösung (R. MEYER, GROSS, *B.* **32**, 2366). — Gelbliche Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 101–105°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn und Petroleumäther, sonst leicht löslich.

Ueber Derivate des **N-m-Aminophenyl-Auramins** $H_2N.C_6H_4.N:C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$, *vgl. Spl. zu Bd. IV, S. 1174.*

2-Brom-α-Naphtochinon-3-m-Phenylendiamin $C_{16}H_{11}O_2N_2Br$ = $C_6H_4<^{CO.C.Br}_{CO.\ddot{C}.NH.C_6H_4.NH_2}$. *B.* Durch allmähliches Zufügen von 0,45 g Natrium, gelöst in 20 ccm Alkohol, zu einer gekühlten Lösung von 8 g 2,3-Dibrom-α-Naphtochinon (Spl. Bd. III, S. 275) und 2,1 g m-Phenylendiamin in 25 ccm absolutem Alkohol und Ansäuern nach 25 Minuten langem Stehen des Gemisches (LINDENBAUM, *B.* **34**, 1052). — Kupferfarbene Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 194—195°. Lösung in conc. Schwefelsäure roth, in Natriumalkoholat und alkoholischem Kali violett.

***m-Phenylendiaminsulfonsäure(4)** $C_6H_8O_3N_2S = C_6H_3(NH_2)_2.SO_3H$ (*S. 579*). *B.* Bei der Reduction von 1,3-Dinitrobenzol-4-Sulfonsäure (Spl. Bd. II, S. 75) mit $SnCl_2$ + HCl oder Fe + Essigsäure (E. u. H. ERDMANN, D.R.P. 65240; *Frdl.* III, 42). — Weiche Nadeln bezw. derbe Krystalle aus Wasser. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: E. u. H. E., D.R.P. 71160; *Frdl.* III, 744

m-Phenylendiamindisulfonsäure(4,6?) $C_6H_8O_6N_2S_2 = C_6H_2(NH_2)_2.(SO_3H)_2$. *Verschieden von der Säure von Limpricht, S.579, Z.11 v.o.* *B.* Beim Erhitzen von m-Phenylendiamin oder dessen Salzen mit so viel rauchender Schwefelsäure auf 70—130°, dass auf 1 Mol. der Base mindestens 2 Mol. SO_3 kommen (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 78834; *Frdl.* III, 43). — Krystallinisches Pulver aus Wasser. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. A.- u. S.-F., D.R.P. 73369; *Frdl.* III, 745; D.R.P. 105349; *C.* **1900 I**, 380; D.R.P. 76118; *Frdl.* IV, 838. — $CaC_6H_6O_6N_2S + 3H_2O$.

6-Nitro-m-Phenylendiaminsulfonsäure(4) $C_6H_7O_5N_3S = C_6H_2(NH_2)^1(NH_2)^3(SO_3H)^4(NO_2)^6$. *B.* Aus Nitro-m-Dichlorbenzolsulfonsäure durch wässeriges Ammoniak bei 150° bis 160° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 120345; *C.* **1901 I**, 1127). — Gelbliche Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser, sehr wenig in verdünnter Salzsäure. Durch Combination mit den Diazoverbindungen von Dehydrothioderivaten der Benzolreihe entstehen wasserlösliche substantive Baumwollfarbstoffe (B. A.- u. S.-F., D.R.P. 113891; *C.* **1900 II**, 752). — Kaliumsalz. Röthlichgelbe Nadeln. — Bleisalz. Chromgelbe Nadeln.

Aminophenylglycinsulfonsäure $C_8H_{10}O_5N_2S = (HO_3S)^4C_6H_3(NH_2)^3(NH.CH_2.CO_2H)^1$. *B.* Aus m-Phenylendiaminsulfonsäure(4) (s. o.) und Chloressigsäure (Spl. Bd. I, S. 167) in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (BAYER & Co., D.R.P. 113941; *C.* **1900 II**, 832). — Nädelchen. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol. Krystallisirt beim Erkalten der heissen wässerigen Lösung in weissen Blättchen. Die neutralen Salze sind in Wasser leicht löslich. Mit Nitrobenzoldiazoniumchlorid entsteht ein mit rother Farbe löslicher Farbstoff.

8) ****p-Phenylendiamin*** $C_6H_4(NH_2)_2$ (*S. 579—600*). *Darst.* Durch Reduction von p-Aminoazobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1354—1355) mit $SnCl_2$ in Alkohol ohne Zusatz von HCl (WITT, D.R.P. 80323; *Frdl.* IV, 67). Aus p-Aminoazobenzol durch elektrolytische Reduction der mit etwas elektrolytischem Zinn versetzten salzsauren Lösung (BOEHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 121835; *C.* **1901 II**, 152). Durch elektrolytische Reduction von p-Nitranilin (Spl. Bd. II, S. 148) (ROHDE, *Z. El. Ch.* **7**, 339). Durch Reduction von p-Nitranilin mit Zinkstaub und Disulfitlösung (GOLDBERGER, *C.* **1900 II**, 1014). Darstellung aus Aminoazobenzol im Grossen: PAUL, *Z. Ang.* **1897**, 149. — Molekulare Verbrennungswärme bei 10,5°: 843,3 Cal. (const. Volumen) (BERTHELOT, ANDRÉ, *C. r.* **128**, 966). Verhält sich beim Titriren in Gegenwart von Helianthin wie eine einsäurige Base (ASTRUC, *C. r.* **129**, 1023). Löst sich in Phosphorsäure, liefert aber kein festes Phosphat (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 262). Liefert mit Brom in Aether ein dunkelblaues Bromhydrat, vielleicht $C_6H_4(NH)_2.HBr$, das von Alkalien in eine bräunlichrothe bromfreie Base umgewandelt wird (JACKSON, CALHANE, *B.* **35**, 2496). Giebt bei gleichzeitiger Einwirkung eines Ueberschusses von Thioschwefelsäure (bezw. Natriumthiosulfat + Aluminiumsulfat) und eines Oxydationsmittels p-Phenylendiamindithiosulfonsäure (Clayton Anil. Co., D.R.P. 120560; *C.* **1901 I**, 1187); bei der Einwirkung von Thiosulfat und Natriumbichromat auf die Lösung in Eisessig entsteht p-Phenylendiamintetrathiosulfonsäure (Cl. A. Co., D.R.P. 127856; *C.* **1902 I**, 386). Ueber die Verwendung von p-Phenylendiamin zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: Soc. St. Denis, VIDAL, D.R.P. 85330; *Frdl.* IV, 1049, D.R.P. 131999; *Frdl.* VI, 673; D. Vidal-Farbst.-Ges., D.R.P. 114802; *C.* **1900 II**, 932; Cl. A. Co., D.R.P. 130440; *C.* **1902 I**, 1140. Einwirkung auf Bernsteinsäure, Bernsteinsäureanhydrid und Phtalsäureanhydrid: R. MEYER, JOS. MAIER, *A.* **327**, 18, 24, 27, 36, 43. Bei der Oxydation (mittels Kaliumbichromats) molekularer Mengen von p-Phenylendiamin und Monoalkyl-m-Toluylendiaminen werden Safranine erhalten (JAUBERT, *B.* **31**, 1179). p-Phenylendiamin liefert beim Erhitzen mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin

einen blauen Azinfarbstoff (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 59185; *Frdl.* **III**, 398). Mit Chinondichlordiimid entsteht ein schwarzvioletter Farbstoff (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 68875; *Frdl.* **III**, 399). Wasserlösliche Farbstoffe der Indulingruppe entstehen, wenn man p-Phenylendiamin in Gegenwart schwacher Oxydationsmittel (z. B. Nitrobenzol) mit salzsaurem p-Phenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 480) erhitzt, sowie beim Verschmelzen mit Azokörpern, Aminoazokörpern, Chinonen u. s. w. (DAHL & Co., D.R.P. 36899, 39763, 43008, 44406, 45803, 57346, 69096, 73115; *Frdl.* I, 294—297; **II**, 191, 195, 209; **III**, 313—315; BAYER & Co., D.R.P. 49969, 53198; *Frdl.* **II**. 191, 192; CASSELLA & Co., D.R.P. 50820; *Frdl.* **II**. 193; Höchster Farbw., D.R.P. 50819, 54617, 55184; *Frdl.* **II**, 197, 199, 200; **III**, 316; OEHLER, D.R.P. 53357, 54679; *Frdl.* **II**, 201—202). Verwendung für Azofarbstoffe vgl: A.-G. f. A., D.R.P. 84145, 84390, 84461, 84659, 86199, 86814, 86915, 87023, 87024, 88848, 91141; *Frdl.* **IV**, 1002—1015; B. A.- u. S.-F., D.R.P. 42011, 42815; *Frdl.* I, 522—524; H. F., D.R.P. 73321; *Frdl.* **III**, 601. Verwendung zum Färben von Haaren: H. ERDMANN, D.R.P. 47349, 51073; *Frdl.* **II**, 498, 499.

*Salze: Benzolthiosulfonat $C_6H_8N_2(C_6H_6O_2S_2)_2$. Blättchen (TRÖGER, LINDE, *Ar.* **239**, 141). — Salz der p-Chlorbenzolthiosulfonsäure $C_6H_8N_2.C_6H_5O_2S_2Cl$. Nadeln aus Wasser (T., HURDELBRINK, *J. pr* [2] **65**, 90). — Salz der p-Brombenzolthiosulfonsäure $C_6H_8N_2.C_6H_5O_2S_2Br$. Krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 155° (unter Zersetzung) (T., H., *J. pr.* [2] **65**, 89). — p-Toluolthiosulfonat $C_6H_8N_2(C_7H_8O_2S_2)_2$. Blättchen (T., L.). — α-Naphtalinthiosulfonat $C_6H_8N_2(C_{10}H_8O_2S_2)_2$. Blättchen (T., L.). — β-Naphtalinthiosulfonat $C_6H_8N_2(C_{10}H_8O_2S_2)_2$. Blättchen (T., L.).

Verbindung mit Cyan $2C_6H_8N_2 + (CN)_2$. *B.* Aus p-Phenylendiamin und Cyan in Alkohol (MEVES, *J. pr* [2] **61**, 473). — Dunkelrother amorpher Niederschlag. Löslich in Amylalkohol, leicht löslich in Eisessig und Pyridin. Conc. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen mit rother Farbe.

Verbindung mit Hydrochinon $C_6H_6O_2.C_6H_8N_2 = NH_2.C_6H_4.NH_2.HO.C_6H_4.OH$ („Hydramin"). *B.* Durch directe Vereinigung der Componenten (LUMIÈRE, SEYEWETZ, *C.* **1899** I, 909). — Weisse Blättchen. Schmelzp.: 194—195°. Löslich in kaltem Wasser 1:500, in heissem Wasser 1:20, löslich in Aceton.

2-Chlor-p-Phenylendiamin $C_6H_7N_2Cl = C_6H_3(NH_2)_2Cl$. *B.* Aus 2-Chlor-4-Nitroanilin durch Reduction mit Zinn und Salzsäure (COHN, *C.* **1902** I, 752). Aus dem Monochlorchinondioxim oder dem 2-Chlor-1,4-Dinitrobenzol durch Zinnchlorür und Salzsäure (KEHRMANN, GRAB, *A.* **303**, 11). — Nadeln (aus Benzol-Ligroïn). Schmelzp.: 63—64° (C.); 64° (K., G.). Leicht löslich in Wasser. Liefert mit H_2S und $FeCl_3$ ein violettrothes Chlorthiazin, mit Anilin und Kaliumdichromat ein grünstichiges blaues Chlorindamin, mit Phenol und Kaliumdichromat in alkalischer Lösung das analoge Chlorindophenol. Wird durch $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ zu Monochlorchinon oxydirt. Mit conc. Salzsäure und Chlorkalk liefert es Monochlorchinondichlordiimid. — $C_6H_7N_2Cl.2HCl$. Nadeln. — $C_6H_7N_2Cl.H_2SO_4$. Nadeln (aus heissem Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

***Dichlor-p-Phenylendiamin** $C_6H_6N_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2(NH_2)_2$ (*S. 580*). a) *2,5-Dichlorderivat (*S. 580*). *B.* Durch Hydrolyse von 2,5-Dichlor-1,4-Bisacetaminobenzol (S. 386) (CHATTAWAY, ORTON, *B.* **34**, 166). — Schmelzp.: 170°.

***Dibrom-p-Phenylendiamin** $C_6H_6N_2Br_2 = C_6H_2Br_2(NH_2)_2$ (*S. 580*). a) *2,6-Dibromderivat (*S. 580*). *B.* Durch Reduction von 2,6-Dibrom-1,4-Phenylendiimin-Bromhydrat (JACKSON, CALHANE, *B.* **35**, 2495). — Wird von Brom in Aether in 2,6-Dibrom-1,4-Phenylendiimin-Bromhydrat übergeführt.

b) 2,5-Dibromderivat. *B.* Aus 2,5-Dibrom-1,4-Dinitrobenzol durch Reduction mit Zinn und Salzsäure (J., C., *Am.* **28**, 458). — Weisse Platten aus Chloroform. Schmelzpunkt: 183—184°. Wird am Licht braun, geht beim Schmelzen in eine dunkelblaue Verbindung über. Löslich in Aether, schwer löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig in der Kälte, leichter in der Wärme. Giebt mit $FeCl_3$ und H_2S in verdünnter saurer Lösung ein purpurrothes Product. Conc. Salpetersäure bildet eine gelbe chinonartige Verbindung, rauchende Salpetersäure wirkt heftig ein unter Bildung eines schwarzen Theers. Bei Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht 2,5-Dibrombenzochinon. — $C_6H_6N_2Br_2.2HCl$. Weisse Nadeln (aus verdünnter Salzsäure). Färbt sich an der Luft grün. Zersetzt sich beim Erhitzen in HCl und die Base. Ohne Zersetzung löslich in siedendem Wasser.

2,6-Dijod-p-Phenylendiamin $C_6H_6N_2J_2 = C_6H_2J_2(NH_2)_2$. *B.* Durch Reduction von 2,6-Dijod-4-Nitroanilin mit $SnCl_2$ + conc. Salzsäure (WILLGERODT, ARNOLD, *B.* **34**, 3351). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 108°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Sehr lichtempfindlich. Durch Oxydation mit CrO_3 entsteht 2,6-Dijodbenzochinon.

2,3,5,6-Tetrajod-p-Phenylendiamin $C_6H_4N_2J_4 = C_6J_4(NH_2)_2$. *B.* Durch Eintragen einer Lösung von 18 g Chlorjod in 50 ccm Eisessig zu einer 60° warmen Lösung von 20 g 2,6-Dijod-1,4-Phenylendiamin (s. o.) in 100 ccm Eisessig, Erhitzen zum Sieden, Zufügen von 50 ccm Wasser, mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade und Eingiessen in durch Eisstücke gekühlte Natronlauge (W., A., *B.* **34**, 3351). — Krystalle aus Aether-Alkohol. Schmelzp.: gegen 152°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in heissem Wasser. Sehr lichtempfindlich.

*__2-Nitro-p-Phenylendiamin__ $C_6H_7O_2N_3 = C_6H_3(NH_2)_2^{1,4}(NO_2)^2$ (*S. 580*). Bildet mit verdünnter Salzsäure ein beständiges einsäuriges, mit conc. Salzsäure ein unbeständiges zweisäuriges Chlorhydrat. Aus beiden Chlorhydraten entsteht durch salpetrige Säure in ätherischer Lösung nur eine Diazo-, nicht eine Tetrazo-Verbindung. Beim Benzoyliren oder Acetyliren in alkalischer Lösung tritt nur ein Säurerest ein (BÜLOW, MANN, *B.* **30**, 978).

*__Dimethylphenylendiamin, p-Aminodimethylanilin__ $C_8H_{12}N_2 = NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ (*S. 581*). {*B.* Bei der Reduction von p-Nitrosodimethylanilin (SCHRAUBE, *B.* **8**, 619}; Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 1886; *Frdl.* I, 247). — *Darst.* Aus Nitrosodimethylanilin (Spl. Bd. II, S. 150) durch Reduction mit Zinkstaub und Alkohol (PAUL, *Z. Ang.* **1897**, 23). — Ueber Farbstoffe, welche bei der Oxydation mit CrO_3 in saurer Lösung entstehen vgl. HIRSCH, D.R.P. 61504; *Frdl.* III, 400. Aminodimethylanilin lässt sich mit Diphenylamin (bezw. anderen secundären aromatischen Aminen) zu Indaminen zusammenoxydiren, welche bei weiterer gemeinschaftlicher Oxydation mit primären aromatischen Aminen indulinartige Farbstoffe liefern (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 84337; *Frdl.* **IV**, 447). Liefert, diazotirt, mit 1,8-Dioxynaphtalin-4-Sulfonsäure und -2,4-Disulfonsäure (Spl. Bd. II, S. 597) blaue Azofarbstoffe (BAYER & Co., D.R.P. 77169; *Frdl.* III, 1008). — Hyposulfit $(CH_3)_2N.C_6H_4(NH_2).H_2S_2O_3$. Krystalle. Ziemlich löslich in Wasser (WAHL, *C. r.* **133**, 1215).

S. 581, Z. 18 v. u. statt: „$C_nH_m.N.C_6H_4.N(CH_3)_2$" lies: „$C_nH_m.CH:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$".

*__Methylenroth__ (*S. 581, Z. 11 bis 1 v. u.*). *Der Artikel ist hier zu streichen; vgl. statt dessen den Artikel „Methylenroth" Hptw. Bd. II, S. 810 und Berichtigung dazu im Spl. Bd. II, S. 478.*

p-Aminophenyltrimethylammoniumchlorid $C_9H_{15}N_2Cl = NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_3Cl$. *B.* Durch Kochen der Acetylverbindung (S. 385) oder Benzylidenverbindung mit verdünnter Salzsäure (Höchster Farbw., D.R.P. 87584, 88557; *Frdl.* **IV**, 70, 810). — Verwendung für Azofarbstoffe: H. F., D.R.P. 87584, 93499; *Frdl.* **IV**, 810, 819; vgl. auch D.R.P. 87585; *Frdl.* **IV**, 811; D.R.P. 105319; *C.* **1900** I, 379. — Chlorhydrat. Prismen (aus absolutem Alkohol). Aeusserst leicht löslich in Wasser. — $ZnCl_2$-Doppelsalz. Prismatische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in absolutem Alkohol.

*__Tetramethyl-p-Phenylendiamin__ $C_{10}H_{16}N_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.N(CH_3)_2$ (*S. 582*). *Darst.* Durch Erhitzen von salzsaurem p-Aminodimethylanilin (Hptw. Bd. IV, S. 581) mit Methylalkohol auf 180–190° und Einwirkung von NH_3 auf das Reactionsproduct bei der gleichen Temperatur (PINNOW, *B.* **32**, 1405).

*__p-Aethylphenylendiamin__ $C_8H_{12}N_2 = H_2N.C_6H_4.NH.C_2H_5$ (*S. 583*). {*B.* Beim Erwärmen von p-äthylaminoazobenzolsulfonsaurem Natrium .... (BERNTHSEN, GOSKE, *B.* **20**, 930}; vgl. auch OEHLER, D.R.P. 12932; *Frdl.* I, 259).

p-Aminophenyldiäthylmethylammoniumchlorid $C_{11}H_{19}N_2Cl = NH_2.C_6H_4.N(C_2H_5)_2(CH_3)Cl$. *B.* Durch Kochen der Acetylverbindung (S. 385) mit Salzsäure (H. F., D.R.P. 88557; *Frdl.* **IV**, 70). — Aeusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $ZnCl_2$-Doppelsalz. Prismen.

*__p-Aminodiphenylamin__ $C_{12}H_{12}N_2 = H_2N.C_6H_4.NH.C_6H_5$ (*S. 583–584*). *B.* Durch Reduction von 4-Nitrosodiphenylhydroxylamin (Spl. Bd. II, S. 243) mit Zinkstaub und Wasser (BAMBERGER, BUSDORF, SAND, *B.* **31**, 1514). Bei der Einwirkung von Anilin auf Phenylhydroxylamin (Spl. Bd. II, S. 241), in Gegenwart von salzsaurem Anilin, bei 180°, sowie beim Kochen von Phenylhydroxylamin mit Anilinsulfat in wässeriger Lösung, neben Azo- und Azoxy-Benzol (Hptw. Bd. IV, S. 1334, 1347), o-Aminodiphenylamin (S. 362), Benzidin (Hptw. Bd. IV, S. 960) und anderen Producten (BA., LAGUTT, *B.* **31**, 1505). Aus Phenylhydroxylamin durch Einwirkung von 20%iger Aluminiumsulfatlösung bei gewöhnlicher Temperatur (BA., BRADY, *A.* **311**, 84 Anm.). Bei der Oxydation von Anilin mit unterchloriger Säure in geringer Menge, neben anderen Producten (durch Einwirkung von Phenylhydroxylamin auf unverändertes Anilin) (BA., TSCHIRNER, *B.* **31**, 1526). — *Darst.* Elektrolytisch aus p-Nitrodiphenylamin (Spl. Bd. II, S. 156) (ROHDE, *Z. El. Ch.* **7**, 339). — Lässt sich auf der Faser zu einem schwarzen Farbstoff oxydiren (ULLRICH, FUSSGÄNGER,

C. **1903** I, 103). Ueber Farbstoffe, welche durch gemeinsame Oxydation von 1 Mol. p-Aminodiphenylamin mit 2 Mol. eines aromatischen Monamins entstehen, vgl.: Höchster Farbw., D.R.P. 49853; *Frdl.* II, 161. Die Diazoverbindung des p-Aminodiphenylamins liefert mit Oxynaphtalinsulfonsauren blaue bis rothviolette Azofarbstoffe (H. F., D.R.P. 58688; *Frdl.* III, 566). Verwendung zur Erzeugung echter Farbstoffe auf der mit diazotirbaren Tetrazofarbstoffen gefärbten Baumwollfaser: Cassella & Co., D.R.P. 73460; *Frdl.* III, 787).

4-Amino-4'-Chlordiphenylamin $C_{12}H_{11}N_2Cl = C_6H_4Cl.NH.C_6H_4.NH_2$. *B.* Entsteht in kleiner Menge aus p-Chlorazobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1349) (oder p-Chlorhydrazobenzol, Hptw. Bd. IV, S. 1497) durch Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure (Jacobson, Strübe, *A.* **303**, 312). Aus p-Chlor-p-Nitrosodiphenylamin (Hptw. Bd. II, S. 340) durch Reduction in alkoholischer Lösung mit Schwefelammon (J., St.). — Farblose Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 71°. Giebt in verdünnter salzsaurer Lösung mit NaNO, violettrothe, auf weiteren Nitritzusatz verschwindende Färbung, mit Eisenchlorid Rothfärbung mit schwach violettem Stich, die auf Zusatz von conc. Salzsäure in Hellgelb übergeht. — Sulfat. Sehr wenig lösliche Blättchen

2,3,5,4'- oder 2,3,6,4'-Tetrachlor-4-Aminodiphenylamin $C_{12}H_8N_2Cl_4 = C_6H_4Cl.NH.C_6HCl_3.NH_2$. *B.* Aus Azobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1347) oder Benzolazo-o-toluol (Hptw. Bd. IV, S. 1382) in Methylalkohol durch HCl (J., *C.* **1898** II, 36). — Schmelzpunkt: 150—151°. Giebt durch Oxydation Trichlorchinon-p-Chlorphenylimid (Spl. Bd. III, S. 258).

4'-Brom-4-Aminodiphenylamin $C_{12}H_{11}N_2Br = C_6H_4Br.NH.C_6H_4.NH_2$ (?). *B.* In kleiner Menge neben 2-Amino-5-Bromdiphenylamin (S. 362—363) und 5-Bromdiphenylin (Spl. zu Bd. IV, S. 959) bei der Umlagerung des p-Bromhydrazobenzols (Hptw. Bd. IV, S. 1497) mittels salzsaurer $SnCl_2$-Lösung (J., Grosse, *A.* **303**, 329). — Weisse Blättchen. Schmelzpunkt: 79°.

2',3-Dibrom-4-Aminodiphenylamin $C_{12}H_{10}N_2Br_2 = BrC_6H_4.NH.C_6H_3Br.NH_2$. *B.* Durch Reduction von 4-Nitroso-2',3-Dibromdiphenylhydroxylamin (Spl. Bd. II, S. 243—244) (Ba., Br., S., *B.* **31**, 1520). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 70°. Sehr luftempfindlich, falls nicht völlig rein und trocken. $FeCl_3$ ruft in der sauren Lösung ein intensives Fuchsinroth hervor, das beim Kochen unter Entwickelung von Chinongeruch verschwindet. $NaNO_2$ giebt eine tiefrothe, bald zu gelb verblassende Färbung. Chlorkalk färbt die neutrale Lösung des Sulfats braunroth, beim Ansäuern verschwindet die Farbe. Schmilzt man die Substanz und extrahirt den Rückstand mit Alkohol, so färbt sich letzterer intensiv blau (Unterschied von nicht bromirten p-Aminodiphenylaminen). — $(C_{12}H_{10}N_2Br_2)_2.H_2SO_4$. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Nitroaminodiphenylamin $C_{12}H_{11}O_2N_3 = NO_2.C_6H_4.NH.C_6H_4.NH_2$. a) 2'-Nitro-4-Aminodiphenylamin. *B.* Aus p-Phenylendiamin, o-Bromnitrobenzol (Spl. Bd. II, S. 51) und Natriumacetat in Alkohol bei 160—170° (8—10 Stunden) (Bandrowski, *C.* **1900** II, 852). — Fast schwarze Spiesse. Schmelzp.: 105—106°. Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol.

b) 4'-Nitro-4-Aminodiphenylamin. *B.* Aus molekularen Mengen p-Phenylendiamin, p-Bromnitrobenzol (Spl. Bd. II, S. 52) und Natriumacetat in Alkohol bei 160—170° (8—10 Stunden) (Ban., *C.* **1900** II, 852). — Pfirsichblutrothe metallglänzende Krystalle. Schmelzp.: 211—212°. Schwer löslich in den meisten Solventien.

***2,4'-Dinitro-4-Aminodiphenylamin** $C_{12}H_{10}O_4N_4 = (NO_2)_2C_6H_3.NH.C_6H_4.NH_2$ (*S. 584*). Verwendung für Schwefelfarbstoffe: H. F., D.R.P. 105632; *C.* **1900** I, 381; Kalle & Co., D.R.P. 134704, 141870; *C.* **1902** II, 776; **1903** I, 1383; Lauch, D.R.P. 140610; *C.* **1903** I, 1010. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Nietzki, D.R.P. 59137; *Frdl* III, 567.

S. 584, Z. 14 v. o. füge hinzu: „Schmelzp.: 177°".

Trinitro-p-Aminodiphenylamin $C_{12}H_9O_6N_5$. a) 3,2',4'-Trinitro-4-Aminodiphenylamin $(NO_2)_2C_6H_3.NH.C_6H_3(NO_2).NH_2$. *B.* Aus 2-Nitro-p-Phenylendiamin (S. 370) und 4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol (Spl. Bd. II, S. 50) (H. F., D.R.P. 110360; *C.* **1900** II, 301). — Granatrothe Nadeln (aus Eisessig). Liefert beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelnatrium auf 150—180° einen rothbraunen Baumwollfarbstoff.

b) 2',4',6'-Trinitro-4-Aminodiphenylamin $(NO_2)_3C_6H_2.NH.C_6H_4.NH_2$. *B.* Aus Pikrylchlorid (Spl. Bd. II, S. 51) und p-Phenylendiamin in Alkohol (Wedekind, *B.* **33**, 435). — Rothe, sehr wenig lösliche Kryställchen.

Diaminodiphenylamine $C_{12}H_{13}N_3 = H_2N.C_6H_4.NH.C_6H_4.NH_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1168, 1169 u. Spl. dazu.*

4-Amino-4'-Oxydiphenylamin $C_{12}H_{12}ON_2 = NH_2.C_6H_4.NH.C_6H_4.OH$. *B.* Aus p-Phenylendiamin und Hydrochinon in Gegenwart wasserentziehender Mittel (Schneider, *B.* **32**, 690). Aus p-Phenylendiamin und p-Amidophenolchlorhydrat (Hptw. Bd. II, S. 716)

(D. Vidal-Farbst.-Ges., D.R.P. 116837; *C.* **1901** I, 76; vgl. VIDAL, *C.* **1903** I, 85). Aus der 4-Oxy-4'-Nitrodiphenylaminosulfonsäure(2') (Spl. Bd. II, S. 399) durch folgeweise Reduction und Abspaltung der Sulfogruppe (H. F., D.R.P. 112180; *C.* **1900** II, 701). — Weisses krystallinisches Pulver, das am Licht grau wird. Schmelzp.: 145—148° (aus heissem Wasser) (V.-F.-G.); 157—159° (H. F.). Schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkalien, löslich in verdünnten Säuren mit grüner Farbe. Liefert mit Schwefel-Schwefelalkali einen blauen Baumwollfarbstoff. In Wasser mit blauer Farbe unter allmählicher Oxydation löslich. Lässt sich auf der Faser zu einem schwarzen Farbstoff oxydiren (ULLRICH, FUSSGÄNGER, *C.* **1903** I, 103). — $C_{12}H_{12}N_2O.2HCl$. Braune Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 190° (unter Zersetzung).

S. 584, Z. 7 v. u. statt: „Jacobsen" lies: „Jacobson".

4-Amino-4'-Oxydiphenylamincarbonsäure(3') $C_{13}H_{12}O_3N_2 = NH_2.C_6H_4.NH.C_6H_3(OH)(CO_2H)$. *B.* Durch Reduction der 4'-Nitro-4-Oxydiphenylamincarbonsäure(3) (Spl. Bd. II, S. 898) (Höchster Farbw., D.R.P. 114269; *C.* **1900** II, 931). — Weisse Krystalle. Löslich in Soda. Durch Essigsäure wieder fällbar. Mit Schwefel und Schwefelalkali entsteht ein blauer Farbstoff.

4-Methylamino-2',4'-Dinitrodiphenylamin $C_{13}H_{12}O_4N_4 = CH_3.NH.C_6H_4.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol (Spl. Bd. II, S. 50) und Methyl-p-Phenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 581) (BAYER & Co., D.R.P. 117066; *C.* **1901** I, 211). — Schmelzpunkt: 152°. Giebt mit Schwefel und Schwefelalkali einen olivgrünen Baumwollfarbstoff.

4-Methylamino-4'-Oxydiphenylamin $C_{13}H_{14}ON_2 = CH_3.NH.C_6H_4.NH.C_6H_4.OH$. *B.* Man reducirt das Product der gemeinsamen Oxydation von Monomethylanilin und p-Aminophenol (Spl. Bd. II, S. 397) (C. & Co., D.R.P. 133481; *C.* **1902** II, 555). — Farblose Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 171°. Beim Erhitzen mit Schwefelnatrium und Schwefel in Gegenwart von Wasser entsteht ein blauer Farbstoff.

***4-Dimethylamino-2',4'-Dinitrodiphenylamin** $C_{14}H_{14}O_4N_4 = (CH_3)_2N.C_6H_4.NH.C_6H_3(NO_2)_2$ (*S. 584, Z. 27 v. o.*). Giebt mit Schwefel und Schwefelalkali einen olivgrünen Baumwollfarbstoff (B. & Co., D.R.P. 117066; *C.* **1901** I, 211).

Dimethylaminooxydiphenylamin $C_{14}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.NH.C_6H_4.OH$. a) 4-Dimethylamino-3'-Oxydiphenylamin. *B.* Beim 4½-stdg. Erhitzen von p-Aminodimethylanilin (S. 379) mit Resorcin auf 200—220° (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 74196; *Frdl.* III, 38; GNEHM, *B.* **35**, 3087). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol oder Wasser). Schmelzp.: 99°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, schwerer in Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser.

Nitrosamin $C_{14}H_{15}O_2N_3 = (CH_3)_2N.C_6H_4.N(NO).C_6H_4.OH$. Grau-bräunliche Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 125,5°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Petroleumäther, unlöslich in Benzol, Aether und Ligroïn (G., *B.* **35**, 3087).

b) 4-Dimethylamino-4'-Oxydiphenylamin. *B.* Aus p-Aminodimethylanilin (S. 379) und Hydrochinon (G., *B.* **35**, 3085). Durch Reduction von Phenolblau (S. 396) (G.). Durch Erhitzen von p-Aminophenol (Spl. Bd. II, S. 397) mit Dimethyl-p-Phenylendiamin (C. & Co., D.R.P. 134947; *Frdl.* VI, 636). — Prismen (aus Benzol). Schmelzpunkt: 161—162° (C. & Co.); 161° (G.). Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, leicht in der Wärme. Bildet mit Säuren leicht lösliche Salze. Lösung in Alkalien bei Luftzutritt prachtvoll blau unter Rückbildung von Phenolblau. Durch Erhitzen mit Schwefelalkalien und Schwefel entsteht ein reinblauer Schwefelfarbstoff (Immedialreinblau) (C. & Co., D.R.P. 134947; *Frdl.* VI, 636; vgl. auch D.R.P. 135952, 136188; *Frdl.* VI, 638—640). Durch Erhitzen mit Alkalipolysulfiden bei Gegenwart von Kupfersalzen entsteht ein blaugrüner Schwefelfarbstoff (C. & Co., D.R.P. 129540; *Frdl.* VI, 641). Ueber Verwendung für Schwefelfarbstoffe vgl. ferner: C. & Co., D.R.P. 137784, 140963; *C.* **1903** I, 114, 1107). Lässt sich auf der Faser zu einem schwarzen Farbstoff oxydiren (U., F., *C.* **1903** I, 103).

Verbindung $C_{14}H_{17}O_4N_2S_3 + NaHSO_3 + 2H_2O$. *B.* Man verschmilzt 4-Dimethylamino-4'-Oxydiphenylamin (s. o.) mit Schwefel + Schwefelnatrium, fällt die Lösung der Schmelze durch NaCl, behandelt das ausgefällte Product mit Bisulfitlösung bei 90°, filtrirt und lässt krystallisiren (C. & Co., D.R.P. 135952; *C.* **1902** II, 1234). — Gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem, löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol. Färbt Wolle im sauren Bade und liefert mit Oxydationsmitteln echte indigoblaue Färbungen.

Jodmethylat des 4-Dimethylamino-4'-Oxydiphenylamins $C_{15}H_{19}ON_2J = (CH_3)_2N.C_6H_4.NH.C_6H_4.OH, CH_3J$. Krystalle. Schmelzp.: 218°. Giebt bei der Acetylirung 4-Dimethylamino-4'-Acetoxy-N-Acetyldiphenylamin (S. 385) (G., *B.* **35**, 3086).

Jodäthylat $C_{16}H_{21}ON_2J = (CH_3)_2N.C_6H_4.NH.C_6H_4.OH, C_2H_5J$. Krystalle. Schmelzpunkt: 206° (G., *B.* **35**, 3086).

[illegible] heissem [illegible] 398 Thln. [illegible] Salzsäure [illegible]

[illegible] Erklärung [illegible]

[illegible] $= NH_2.C_6H_4$ [illegible] mit [illegible]

[illegible] $NH.SO_3H$ [illegible] B. 31, [illegible] Benzaldehyd [illegible]

[illegible] aus p-Amino- [illegible] Krystalle mit [illegible] Riecht [illegible] Geht [illegible] über. [illegible] Beitrage zur [illegible]

[illegible] Durch Ver- [illegible] alkoho- [illegible] Wasser [illegible] liefert beim [illegible] (S. 393). [illegible] $NH.SO_3H$.

[illegible] Dunkelrothe [illegible] Wasser mit [illegible] Schmelz- [illegible]

[illegible] B. Aus [illegible] — Rothe Krystalle.

[illegible] $CH_2.C_6H_5$.

[illegible] alkalen [illegible] O_2N_2Cl [illegible] amino-4-Chlor- [illegible] säure (JACOBSON, [illegible] Leicht löslich in [illegible]

[illegible] $= NH_2.C_6H_4.NH.C_2H_3O$ [illegible] der elektrolytischen [illegible] Durch Reduction [illegible] Menge Essigsäure [illegible] auch: SACHS, GOLD- [illegible] entsteht ein acetylirter Thio- [illegible] Druck neben Bis-p-aminophenyl- [illegible] liefert (KOETZLE, D.R.P. [illegible] mit Phenolen und Schwefel auf 200—250° [illegible] 123 [illegible], 125 585; C. 1901 II, 798, 1191). [illegible] Schwefelfarbstoffen vgl. ferner: Soc. St. Denis, [illegible] Giebt mit Formaldehyd Anhydroform- [illegible] Krystalle von unscharfem Schmelzp.: 195—200°) [illegible] 1901 [illegible] 568; vgl. auch: GOLDSCHMIDT, *Ch. Z.* 25, 564). [illegible] Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farbw., D.R.P. 131 986; 131 987;

Inhaltsverzeichniss der zweiundfünfzigsten Lieferung,

entsprechend Bd. IV, S 506—588 des Hauptwerkes.

Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-2}N_2$.

Ketone der Basen $C_nH_{2n-2}N_2$.

D. Basen $C_nH_{2n-4}N_2$.

Diamine $C_nH_{2n-4}(NH_2)_2$.

☞ Berücksichtigung der Litteratur für den IV. Ergänzungsband. Schlusstermin für die vollständige Berücksichtigung der Litteratur: 1. Juli 1903. Eine weitere Berücksichtigung der Litteratur während des Druckes findet nicht statt.

[illegible]

ERGÄNZUNGSBÄNDE

ZUR DRITTEN AUFLAGE DES

HANDBUCHS

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

F. BEILSTEIN.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT,

REDIGIRT VON

PAUL JACOBSON.

DREIUNDFÜNFZIGSTE LIEFERUNG

(ERGÄNZUNGSBAND IV, LIEFERUNG 7).

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

COMMISSIONSVERLAG VON LEOPOLD VOSS IN HAMBURG.

1905.

Verzeichnis der vorkommenden Abkürzungen

1. Abkürzungen der Literatur-Quellen

[illegible]

2. Weitere Abkürzungen

[illegible]

Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk

(Beilsteins Handbuch der organiſchen Chemie. III. Auflage.)

1. Das „Sternchen" * vor dem Namen der Verbindung (im Ergänzungsband) bedeutet, dass die Verbindung schon im Hauptwerk an der entsprechenden Stelle beschrieben ist.

2. Die in *Klammern gesetzten, cursiv gedruckten Zahlen* hinter den mit * bezeichneten Verbindungen im Ergänzungsbande geben die Seite an, auf welcher die gleiche Verbindung im entsprechenden Bande des Hauptwerks zu finden ist.

3. Findet man im Texte eine *geschweifte Klammer* {...}, so bedeutet dies, dass die an die Klammer sich unmittelbar anschliessenden Angaben nur Ergänzungen zu denjenigen Sätzen des Hauptwerkes sind, welche durch die innerhalb der Klammer aufgeführten Stichworte bezeichnet sind.

4. In den *Seitenüberschriften* findet man in fetter Cursivschrift innerhalb geschweifter Klammern diejenigen Seiten des Hauptwerkes angegeben, zu welchen die auf der betreffenden Seite des Ergänzungsbandes befindlichen Ergänzungen gehören.

5. *Berichtigungen zum Hauptwerk* sind in Cursiv-Schrift gesetzt.

[illegible]

4-Acetamino-4′-Chlordiphenylamin [illegible] — [illegible] [illegible] Kochen von 4-Amino-4′-Chlordiphenylamin [illegible] Menge Eisessig [illegible] — Nadeln aus verdünntem Alkohol. [illegible] Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol [illegible]

4-Acetaminonitrodiphenylamin $C_{14}H_{13}O_3N_3$ = $NO_2.C_6H_3.NH.C_6H_4.NH.CO.CH_3$ [illegible] a) 2′-Nitroverbindung (S. [illegible]). B. Aus der Base [illegible] Essigsäureanhydrid bei [illegible] (Nietzki, C. 1900 II, 532). — [illegible] aus Alkohol. Schmelzp.: 198—199°.

b) 4′-Nitroverbindung (vgl. S. 389). Große Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: [illegible] (N., C. 1900 II, 532).

4-Acetamino-2,4,6-Trinitrodiphenylamin, p-Pikrylaminoacetanilid [illegible] = $(NO_2)_3C_6H_2.NH.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. B. Aus Pikrylchlorid und p-Aminoacetanilid [illegible] Alkohol (Wedekind, B. 33, 434). — Schwarze Krystallnadeln aus Alkohol. Schmelzp.: [illegible]—242°.

5-Chlor-2-Nitro-4-Acetamino-Diphenylamin $C_{14}H_{12}O_3N_3Cl$ = [illegible] $C_6H_4.NH.CO.CH_3$. B. Durch Erwärmen von 1,2-Dinitro-4-Chlorbenzol mit p-Aminoacetanilid (S. 384) und Natriumacetat in Alkohol (Kehrmann, Krazler, B. 34, [illegible]). — [illegible] Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 221°. Unlöslich in Wasser, gut löslich in [illegible] Alkohol und Eisessig.

4-Dimethylamino-3′-Acetoxy-N-Acetyldiphenylamin $C_{18}H_{20}O_3N_2$ = $(CH_3)_2N.C_6H_4.N(CO.CH_3).C_6H_4.O.CO.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 101°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und heißem Ligroin (Gnehm, B. 35, 3087).

4-Dimethylamino-4′-Acetoxy-N-Acetyldiphenylamin $C_{18}H_{20}O_3N_2$ = $(CH_3)_2N.C_6H_4.N(CO.CH_3).C_6H_4.O.CO.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 131°. Liefert mit conc. Salpetersäure ein Tetranitro-4-Dimethylamino-4′-Oxydiphenylamin (S. 382) (G., B. 35, [illegible]).

Acetylderivat des 4-Amino-2-Methyl-4′-Aethoxydiphenylamins (vgl. S. [illegible]) [illegible] = $C_2H_5O.C_6H_3(CH_3).NH.C_6H_4.NH.C_2H_3O$. Leicht lösliche Nadeln. Schmelzp.: [illegible] (J., A. 287, 158).

Acetylderivat des 4-Amino-3′-Methyl-4′-Aethoxydiphenylamins (vgl. S. [illegible]) [illegible] = $C_2H_5O.C_6H_3(CH_3).NH.C_6H_4.NH.C_2H_3O$. Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 173°. Sehr leicht löslich in Alkohol (J., A. 287, 158).

Monoäthyläther und Diäthyläther des 4-Acetamino-2,4′-Dinitro-3,6-Dioxydiphenylamins s. Hptw. Bd. II, S. 949, Z. 13 und Z. 9 v. u.

Acetyl-p-Aminophenyl-p-Aethoxy-Tetrahydro-ar.-α-naphtylamin $C_{20}H_{24}O_2N_2$ = $C_2H_5O.C_{10}H_{10}.NH.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. B. Durch 10 stdg. Kochen der Base (S. [illegible]) mit [illegible] Eisessig (J., Turnbull, B. 31, 905). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.:

177—178°. Sehr leicht löslich in Eisessig und $CHCl_3$, leicht in Alkohol, schwer in Aether und Ligroïn.

Acetyl-α-Naphtyl-p-Phenylendiamin (vgl. S. 383) $C_{18}H_{16}ON_2 = C_{10}H_7.NH.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 162,5° (MERZ, STRASSER, *J. pr.* [2] **60**, 557 Anm.).

1,4-Bisacetylchloraminobenzol $C_{10}H_{10}O_2N_2Cl_2 = C_6H_4(NCl.CO.CH_3)_2$. Prismen. Verpufft bei etwa 103°. Lagert sich in Eisessig in 3,6-Dichlor-1,4 Bisacetaminobenzol (s. u.) um (CHATTAWAY, ORTON, *B.* **34**, 166).

2-Chlor-1,4-Bisacetaminobenzol $C_{10}H_{11}O_2N_2Cl = C_6H_3Cl(NH.C_2H_3O)_2$. Nadeln (aus Toluol und Alkohol). Schmelzp.: 196° (KEHRMANN, GRAB, *A.* **303**, 12); 197°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Benzol (COHN, *C.* **1902** I, 752).

2,5-Dichlor-1,4-Bisacetaminobenzol $C_{10}H_{10}O_2N_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2(NH.CO.CH_3)_2$. *B.* Durch Einwirkung von Eisessig auf 1,4-Bisacetylchloraminobenzol (s. o.) (CH., O., *B.* **34**, 166). — Schmelzp.: 301°.

2,5-Dichlor-1,4-Bisacetylchloraminobenzol $C_{10}H_8O_2N_2Cl_4 = C_6H_2Cl_2(NCl.CO.CH_3)_2$. Prismen. Schmelzp.: 163° (unter Zersetzung) (CH., O., *B.* **34**, 166).

1-Acetamino-4-Acetylbromaminobenzol $C_{10}H_{11}O_2N_2Br = CH_3.CO.NH.C_6H_4.NBr.CO.CH_3$. *B.* Durch mehrstündiges Schütteln von in Chloroform suspendirtem 1,4-Diacetylphenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 589) mit einer Lösung von unterbromiger Säure, die kleine Mengen Kaliumbicarbonat enthält (CH., O., *B* **34**, 166). — Gelbe amorphe Masse. Zersetzt sich bei ca. 60°. Fast unlöslich in Chloroform und Ligroïn.

S. 589, Z. 22—23 v. o. streiche den Satz: „Wird von alkoholischem .... nicht verändert".

Diacetylderivat des 4-Amino-2'-Methyl-4'-Aethoxydiphenylamins (vgl. S. 382) $C_{19}H_{22}O_3N_2 = C_2H_5O.C_7H_6.N(C_2H_3O)C_6H_4.NH.C_2H_3O$. Prismen. Schmelzp.: 153°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol (J., *A.* **287**, 158).

*S. 589, Z. 6 v. u. nach Philip füge hinzu: „J. pr. [2] **34**, 68".*

p-Chloracetylaminodimethylanilin $C_{10}H_{13}ON_2Cl = Cl\,CH_2.CO.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Aminodimethylanilin (S. 379) und Chloracetylchlorid in Aether unter starker Kühlung (RUPE, VSETEČKA, *A.* **301**, 75). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 146° bis 147°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Phenylglycinyl-p-Aminodimethylanilin $C_{16}H_{19}ON_3 = C_6H_5.NH.CH_2.CO.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Anilin und Chloracetylaminodimethylanilin (s. o.) bei vorsichtigem Erhitzen (R., V., *A.* **301**, 78). — Undeutliche weisse Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 122—134°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol.

Nitrosamin $C_{16}H_{18}O_2N_4 = C_6H_5.N(NO).CH_2.CO.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Phenylglycinyl-p-Aminodimethylanilin (s. o.) und auch aus dem a-Phenylhydrazinoacet-p-Aminodimethylanilin (Spl. zu Bd. IV, S. 739) durch salpetrige Säure (R., V., *A.* **301**, 78). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 165°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Zeigt keine Nitrosoreaction und verschmiert beim Reductionsversuch.

S. 590, Z. 14 v. o. statt: „275" lies: „375".
S. 590, Z. 25 v. o. statt: „514" lies: „374".
S. 590, Z. 2 v. u. statt: „345°" lies: „354°".

***p-Phenylenharnstoff** $(C_7H_6ON_2)_x = [C_6H_4(NH)_2CO]_x$ (*S. 591*). *B.* Aus Urethan (Spl. Bd. I, S. 710) und p-Phenylendiamin bei 150° in Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat (MANUELLI, RECCHI, *R. A. L.* [5] **9** II, 270). — Wird sowohl von alkoholischem Ammoniak bei 120° als auch von conc. Salzsäure bei 160° in CO_2 und p-Phenylendiamin zerlegt (R. MEYER, v. LUTZAU, *A.* **327**, 6).

***Diaminodiphenylharnstoff, Bis-p-aminophenylharnstoff** $C_{13}H_{14}ON_4 = CO(NH.C_6H_4.NH_2)_2$ (*S. 591*). *B.* Durch Reduction des Di-p-nitrocarbanilids (Spl. Bd. II, S. 187) mit Sn und HCl (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 150). — Ueber Disazofarbstoffe, die sich vom symm. Diaminodiphenylharnstoff ableiten vgl.: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 46737, 47902, 50852, *Frdl.* II, 450—453. — $C_{13}H_{14}ON_4.2HCl$. Krystalle (V.).

Carbo-p-Aminotetraiminobenzol $(H_2N.C_6H_4.NH)_4C$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 594.*

p-Phenylendicarbylamin $C_8H_4N_2 = C_6H_4(N:C)_2^{1,4}$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von p-Phenylendiamin mit viel Chloroform und conc. Kalilauge, der 10—20% Alkohol hinzugefügt wird; nach beendigter Reaction wird die Chloroformschicht abgehoben, mit Aether versetzt, mit Schwefelsäure (1:10), dann mit Wasser gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und verdunstet. Ausbeute 10—20% der Theorie (KAUFLER, *B.* **34**, 1578). — Trikline(?) (v. LANG) Tafeln aus heissem Benzol (K., *M.* **22**, 1075). Schwärzt sich bei 130—140° unter theilweiser Umlagerung in Terephtalsäurenitril (Hptw. Bd. II, S. 1833). Riecht widerlich. Leicht löslich in Aether und Chloroform, sehr wenig in Ligroïn und heissem Wasser.

Tetrabromid $C_8H_4N_2Br_4$. *B.* Aus p-Phenylendicarbylamin (S. 386) und Brom in Aether (K., *B.* **34**, 1578). — Nadeln. Schmelzp.: 137—138°. Spaltet beim Kochen mit Methylalkohol Brom ab (K., *M.* **22**, 1076).

p-Aminophenylthioharnstoff $C_7H_9N_3S = NH_2.CS.NH.C_6H_4.NH_2$. *B.* Man kocht eine Lösung von 9 g p-Phenylendiaminchlorhydrat (Hptw. Bd. IV, S. 580) und 5 g Rhodankalium in 200 ccm Wasser etwa 1 Stunde, filtrirt von dem sich gleichzeitig in geringer Menge bildenden p-Phenylendithioharnstoff (s. u.) ab und macht das Filtrat mit Natronlauge alkalisch (FRERICHS, HUPKA, *Ar.* **241**, 162). — Farblose Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 190°. Sehr wenig löslich in Alkohol und kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem Wasser. Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter NH_3-Verlust in p-Phenylenthioharnstoff über. Liefert beim Erhitzen der wässerigen Lösung des Chlorhydrats mit Rhodankalium p-Phenylendithioharnstoff. — $C_7H_9N_3S.HCl$. Farblose Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $(C_7H_9N_3S)_2.H_2SO_4$. Farblose Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

p-Dimethylaminophenylthioharnstoff $C_9H_{13}N_3S = H_2N.CS.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Durch Einwirkung von Ammoniumthiocyanat auf 1,1-p-Dimethylphenylendiamin-Hydrochlorid (Hptw. Bd. IV, S. 581) (WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* **25**, 370). — Blassgelbes Pulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 180—181° (unter Zersetzung).

p-Dimethylaminophenylthiohydantoïn $C_{11}H_{13}ON_3S = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-S}{CO.NH}\!\!>C:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Man erwärmt das Einwirkungsproduct zwischen p-Dimethylaminophenylthioharnstoff (s. o.) und alkoholischem Ammoniumchloracetat (Spl. Bd. I, S. 167) mit überschüssigem Eisessig (WH., J., *Am. Soc.* **25**, 370). — Gelbes Pulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 222° (sintert bei 210°).

Bis-p-aminophenylthioharnstoff $C_{13}H_{14}N_4S = CS(NH.C_6H_4.NH_2)_2$. *B.* Beim Kochen von 432 Thln. p-Phenylendiamin mit 76 Thln. CS_2 bis zum Aufhören der H_2S-Entwickelung in alkoholischer Lösung (neben dem Phenylenthioharnstoff, s. u.) (Farbw. Griesheim, D.R.P. 58204, 60152; *Frdl.* III, 31, 32). Aus dem Condensationsproduct von p-Aminoacetanilid (S. 384) mit Schwefelkohlenstoff (Schmelzp.: 240°) durch Verseifen unter Druck, neben einer zweiten Base (KOETZLE, D.R.P. 127466; *C.* **1902** I, 154). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 195°. Schwer löslich in siedendem Alkohol und Wasser, leicht in Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren. Ueberführung in indulinartige Farbstoffe durch Erhitzen mit Benzidin, p-Phenylendiamin u. s. w.: ROSNER, D.R.P. 69785; *Frdl.* III, 320.

Thioharnstoff aus 4-Amino-4′-Chlordiphenylamin $C_{25}H_{20}N_4Cl_2S = (ClC_6H_4.NH.C_6H_4.NH)_2CS$. *B.* Scheidet sich beim Kochen (3 Stunden) einer Lösung von 4-Amino-4′-Chlordiphenylamin (1 Thl.) (S. 380) in CS_2 (5 Thle.) und Alkohol (10 Thle.) aus (JACOBSON, STRÜBE, *A.* **303**, 316) — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 176°. Sehr wenig löslich in Ligroïn und CS_2, unlöslich in verdünnten Alkalien.

Thioharnstoff aus 4-Amino-4′-Aethoxydiphenylamin *s. Hptw. Bd. IV, S. 584, Z. 8 v. u.*

Thioharnstoff aus 4-Amino-3′-Methyl-4′-Aethoxydiphenylamin $C_{31}H_{34}O_2N_4S = (C_2H_5O.C_7H_6.NH.C_6H_4.NH)_2CS$. *B.* Beim Kochen von 0,2 g der Base (S. 382) mit 1 ccm Alkohol und 1 ccm CS_2 (J., *A.* **287**, 159). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 181,5°. Unlöslich in wässeriger Natronlauge.

Thioharnstoff aus Aethoxytetrahydronaphtyl-p-Phenylendiamin $C_{37}H_{42}O_2N_4S = CS(NH.C_6H_4.NH.C_{10}H_{10}.O.C_2H_5)_2$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von p-Aminophenyl-p-Aethoxytetrahydro-ar.-α-naphtylamin (S. 383) mit CS_2 und Alkohol (J., TURNBULL, *B.* **31**, 905). — Blättchen (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Schmelzp.: 201°. Sehr wenig löslich in Alkohol, schwer in Ligroïn und Aether, mässig in Benzol, leicht in $CHCl_3$. Kocht man die alkoholische Suspension mit Quecksilberoxyd, so schwärzt sich das Oxyd und die Lösung färbt sich blau.

***p-Phenylendithioharnstoff** $C_8H_{10}N_4S_2 = C_6H_4(NH.CS.NH_2)_2$ (*S. 592*). *B.* Durch Erhitzen der wässerigen Lösung des p-Aminophenylthioharnstoff-Chlorhydrats (s. o.) mit Rhodankalium (F., H., *Ar.* **241**, 168).

***p-Phenylenthioharnstoff** $C_7H_6N_2S = C_6H_4\!\!<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}\!\!>CS$ (*S. 592*). *B.* Durch Erhitzen des p-Aminophenylthioharnstoffs (s. o.) über seinen Schmelzpunkt (F., H., *Ar.* **241**, 169). — Schmelzp.: 279°.

p-Aminophenyloxamidsäure $C_8H_8O_3N_2 = NH_2.C_6H_4.NH.CO.CO_2H$. *B.* Aus p-Phenylendiamin und Oxalsäure in wässeriger Lösung unter Rückfluss (KOLLER, *B.* **36**, 413). — Farblose Nadeln. Schmilzt oberhalb 280°. Schwer löslich in Alkohol und Wasser. — $Ba(C_8H_7O_3N_2)_2$. Weisse Nadeln.

p-Acetaminophenyloxamidsäure $C_{10}H_{10}O_4N_2$ = $CH_3.CO.NH.C_6H_4.NH.CO.CO_2H$. *B.* Aus p-Aminophenyloxamidsäure (S. 387) und Essigsäureanhydrid bei ca. 10° in Gegenwart von Soda (K., *B.* **36**, 414). — Farblose Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt oberhalb 270°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Liefert durch Behandlung mit Salpeter-Schwefelsäure o-Nitro-, durch Behandlung rauchender Salpetersäure m-Nitro-p-Acetylaminophenyloxamidsäure (s. u.).

p-Acetaminophenyloxamidsäureäthylester $C_{12}H_{14}O_4N_2$ = $CH_3.CO.NH.C_6H_4.NH.CO.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus p-Aminoacetanilid (S. 384) und Oxalsäurediäthylester in warmem absolutem Alkohol (K., *B.* **36**, 414). — Nadeln. Schmelzp.: 193° (unter Zersetzung).

o-Nitro-p-Acetaminophenyloxamidsäure $C_{10}H_9O_6N_3$ = $HO_2C.CO$–HN·$C_6H_3(NO_2)$·$NH.C_2H_3O$. *B.* Eine Lösung von KNO_3 in conc. Schwefelsäure wird in eine conc. schwefelsaure Lösung von p-Acetaminophenyloxamidsäure (s. o.) bei −5° bis −10° eingerührt (K., *B.* **36**, 414). — Rothgelbe Blättchen (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 228° (unter Zersetzung). Liefert durch Verseifung mit verdünnten Säuren, Ammoniak oder verdünnter Sodalösung, auch durch anhaltendes Kochen mit Wasser 4-Acetyl-2-Nitrophenylendiamin (S. 385). — $(C_{10}H_8O_6N_3)_2Ba$. Gelbe Nadeln.

Aethylester $C_{12}H_{13}O_6N_3$ = $C_{10}H_8N_3O_6.C_2H_5$. Gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 174° (K., *B.* **36**, 416). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

m-Nitro-p-Aminophenyloxamidsäure $C_8H_7O_5N_3$ = $HO_2C.CO$–HN·$C_6H_3(NO_2)$·NH_2. *B.* Durch Behandlung von m-Nitro-p-Acetaminophenyloxamidsäure oder deren Ester (s. u.) mit überschüssigem Ammoniak auf dem Wasserbade (K., *B.* **36**, 416). — Schmelzp.: 215°.

m-Nitro-p-Acetaminophenyloxamidsäure $C_{10}H_9O_6N_3$ = $CH_3.CO.NH.C_6H_3(NO_2).NH.CO.CO_2H$. *B.* Durch Eintragen von p-Acetaminophenyloxamidsäure (s. o.) in rauchende Salpetersäure bei −5° bis −10° (K., *B.* **36**, 415). — Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 209°. Schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

Aethylester $C_{12}H_{13}O_6N_3$ = $CH_3.CO.NH.C_6H_3(NO_2).NH.CO.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Eintragen von p-Acetaminophenyloxamidsäureäthylester (s. o.) in rauchende Salpetersäure bei −5° (K., *B.* **36**, 417). — Rothgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 179°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser.

***Verbindung** $C_6H_4(NH_2)_2 + C_4H_4O_3$ *S. 593, Z. 17 v. u. und* ***Succinylphenylendiamin** *S. 593, Z. 13 v. u. sind hier zu streichen, weil Derivate des o-Phenylendiamins; vgl. S. 366.*

***Disuccinylphenylendiamin** *S. 593, Z. 9 v. u. ist hier zu streichen. Vgl. dagegen S. 375.*

p-Phenylendisuccinamidsäure $C_{14}H_{16}O_6N_2$ = $C_6H_4(NH.CO.C_2H_4.CO_2H)_2$. *B.* Aus p-Phenylendiamin und Bernsteinsäureanhydrid beim Kochen in alkoholischer Lösung (R. Meyer, Jos. Maier, *A.* **327**, 33). — Nadeln. Schmelzp.: 262°. Spaltet etwas oberhalb des Schmelzpunktes Wasser ab unter Bildung von p-Phenylenbissuccinimid (s. u.) und p-Aminophenylsuccinimid (s. u.)

p-Aminophenylsuccinamidsäure(?) $C_{10}H_{12}O_3N_2$ = $NH_2.C_6H_4.NH.CO.C_2H_4.CO_2H$? *B.* Aus p-Phenylendiamin und Bernsteinsäureanhydrid in Essigesterlösung (R. M., J. M., *A.* **327**, 39). — Schmilzt bei 183°, erstarrt bei weiterem Erhitzen wieder und sublimirt gegen 300°. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt bildet sich p-Phenylenbissuccinimid (s. u.) und p-Aminophenylsuccinimid (s. u.).

p-Aminophenylsuccinimid $C_{10}H_{10}O_2N_2$ = $NH_2.C_6H_4.N(CO)_2C_2H_4$. *B.* Entsteht in sehr geringer Menge beim Erhitzen molekularer Mengen von salzsaurem p-Phenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 580), Soda und Bernsteinsäure auf 150° (R. M., J. M., *A.* **327**, 24). Durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung mit Eisen und Essigsäure (R. M., J. M., *A.* **327**, 49). — Nadeln. Schmelzp.: 237°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Löslich in verdünnter Salzsäure. Ist diazotirbar.

p-Phenylenbissuccinimid $C_{14}H_{12}O_4N_2$ = $C_2H_4(CO)_2.N.C_6H_4.N(CO)_2C_2H_4$. *B.* Beim Erhitzen molekularer Mengen von salzsaurem p-Phenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 580), Soda und Bernsteinsäure auf 150°, neben wenig p-Aminophenylsuccinimid (s. o.) (R. M., J. M., *A.* **327**, 24). — Rhombische Tafeln aus Eisessig. Schmilzt sehr hoch. Sehr wenig löslich. Wird durch conc. Salpetersäure leicht nitrirt.

Di-p-Toluolsulfonyl-p-Phenylendiamin $C_{20}H_{20}O_4N_2S_2$ = $C_6H_4(NH.SO_2.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol. p-Phenylendiaminchlorhydrat (Hptw. Bd. IV, S. 580), 2 Mol. Natriumacetat und 2 Mol. p-Toluolsulfochlorid (Reverdin, Crépieux, *B.* **34**, 3003).

— Krystalle (aus Aceton). Schmelzp.: über 250°. Löslich in Aceton und Essigsäure, schwer löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, beständig gegen Säuren und Alkalien.

Bis-o-Nitrotoluol-p-sulfonyl-p-Phenylendiamin $C_{20}H_{18}O_8N_4S_2$ = $C_6H_4(NH.SO_2.C_6H_3(NO_2).CH_3)_2$. Gelbe Prismen (aus verdünntem Aceton). Schmelzp.: oberhalb 250°. Ziemlich löslich in heissem Aceton, sonst sehr wenig löslich (R., C., *B.* **35**, 315).

***Monobenzoyl-p-Phenylendiamin** $C_{13}H_{12}ON_2$ = $NH_2.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$ (*S. 594*). Verwendung für Azofarbstoffe: Soc. St. Denis, D.R.P. 65080; *Frdl.* III, 731.

4 - Dimethylamino - 3′ - Benzoyloxy - N - Benzoyldiphenylamin $C_{28}H_{24}O_3N_2$ = $(CH_3)_2N.C_6H_4.N(CO.C_6H_5).C_6H_4.O.CO.C_6H_5$. Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Benzol, heissem Alkohol und Petroleumäther, unlöslich in Aether und Ligroïn (GNEHM, *B.* **35**, 3087).

4 - Dimethylamino - 4′ - Benzoyloxy - N - Benzoyldiphenylamin $C_{28}H_{24}O_3N_2$ = $(CH_3)_2N.C_6H_4.N(CO.C_6H_5).C_6H_4.O.CO.C_6H_5$. Hellgelbe Täfelchen. Schmelzp.: 210°. Unlöslich in Wasser (G., *B.* **35**, 3086).

Benzoylderivat des a-Aethylbenzyl-p-Phenylendiamins (vgl. S. 383) $C_{22}H_{22}ON_2$ = $(C_6H_5.CH_2)(C_2H_5)N.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 124° (SCHOLZ, BORSCH, *B.* **35**, 1296).

Dibenzoylderivat des 2-Chlor-p-Phenylendiamins (vgl. S. 378) $C_{20}H_{15}O_2N_2Cl$ = $C_6H_3Cl(NH.CO.C_6H_5)_2$. Weisse Nadeln (aus Chloroform). Schmelzp.: 228° (COHN, *C.* **1902** I, 752).

Dibenzoyl-p-Aminodiphenylamin (vgl. S. 379) $C_{26}H_{20}O_2N_2$ = $C_{12}H_{10}N_2(CO.C_6H_5)_2$. Rechteckige Tafeln. Schmelzp.: 203° (uncorr.) (BISHRINGER, BUSCH, *B.* **35**, 1971).

S. 594, Z. 9 v. u. statt: „B. 19, [2] 597" lies: „J. pr. [2] **34**, *68".*
S. 594, Z. 4 v. u. statt. „**Dibenzyldi ....**" *lies:* „**Benzyldi ....**"
S. 595, Z. 7 v. o. die Structurformel ist zu streichen.
S. 595, Z. 8 v. o. nach: „2628" füge hinzu: „vgl. B. **18**, *2577".*

Bis-p-Methoxythiobenzoyl-p-Phenylendiamin $C_{22}H_{20}O_2N_2S_2$ = $C_6H_4(NH.CS.C_6H_4.O.CH_3)_2$. *B.* Aus p-Phenylensenföl (Hptw. Bd. IV, S. 592) und Anisol durch $AlCl_3$ (GATTERMANN, *J. pr.* [2] **59**, 592). — Gelbe Nädelchen aus Nitrobenzol. Schmelzp.: 281°.

Bis-p-Aethoxythiobenzoyl-p-Phenylendiamin $C_{24}H_{24}O_2N_2S_2$ = $C_6H_4(NH.CS.C_6H_4.O.C_2H_5)_2$. *B.* Aus p-Phenylensenföl (Hptw. Bd. IV, S. 592) und Phenetol durch $AlCl_3$ (G., *J. pr.* [2] **59**, 592). — Schmelzp.: 293°.

***Monophtalyl-p-Phenylendiamin, p-Aminophenylphtalimid** $C_{14}H_{10}O_2N_2$ = $NH_2.C_6H_4.N(CO)_2C_6H_4$ (*S. 595*). *B.* Durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung mit Eisen und Essigsäure (R. MEYER, JOS. MAIER, *A.* **327**, 53). Aus p-Phenylendiamin und Phtalsäureanhydrid in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (R. M., J. M., *A.* **327**, 43). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 250°. Lässt sich diazotiren.

p-Phenylendiamin-Derivat der Benzoyl-Phenacylessigsäure *s.* **1-p-Phenylendi-2,5-Diphenylpyrrolcarbonsäure(3)**, *Hptw. Bd. IV, S. 450.*

p-Phenylendigallamid $C_{20}H_{16}O_8N_2$ = $C_6H_4(NH.CO.C_6H_2(OH)_3)_2$. *B.* Aus Gallamid und salzsaurem p-Phenylendiamin bei 220° (GNEHM, GANSSER, *J. pr.* [2] **63**, 32). — Mikroskopische Kryställchen aus Alkohol, die sich oberhalb 250° noch nicht verändern.

Derivate des p-Phenylendiamins mit Säureresten. **p-Aminophenylglycin** $C_8H_{10}O_2N_2$ = $NH_2.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Reduction des p-Nitrophenylglycins mit Zinn und Salzsäure (Höchster Farbw., D.R.P. 88433; *Frdl.* IV, 1156). — Blättchen aus Wasser, die sich bei etwa 180° gelb färben und bei 208° unter Zersetzung schmelzen. Die farblosen Lösungen in verdünnten Säuren oder Alkalien färben sich an der Luft violett. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung grün, dann violett. Gold- und Silber-Salze rufen zunächst eine Violettfärbung hervor und werden dann zu Metall reducirt; mit Ferricyankalium entsteht Orange-, beim Erwärmen Grün-Färbung.

p-Phenylendiglycinäthylester $C_6H_4(NH.CH_2.CO_2.C_2H_5)_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 590.*

α-p-Dimethylaminoanilino-Phenylessigsäureamid $C_{16}H_{19}ON_3$ = $C_6H_5.CH(CO.NH_2).NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Durch Behandeln von α-Cyanobenzylaminodimethylanilin (s. u.) mit conc. Schwefelsäure bei 0° (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3344). — Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Schmelzp.: 154—155°. Unzersetzt löslich in kalten verdünnten Säuren. Beim längeren Kochen wird es zersetzt. Giebt in saurer Lösung mit Dimethylanilin und $FeCl_3$ eine rothe, rasch grün werdende Färbung, die beim Verdünnen in Blau umschlägt. Mit H_2S und $FeCl_3$ entsteht ein in conc. Lösung grüner, beim Verdünnen blauer, Wolle und Seide indigoblau anfärbender Farbstoff. Die salzsaure Lösung reducirt $AuCl_3$-Lösung momentan. Liefert beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure p-Benzylidenaminodimethylanilin (S. 398).

α-p-Dimethylaminoanilino-Phenylessigsäurenitril, α-Cyanobenzyl-Aminodimethylanilin $C_{16}H_{17}N_3$ = $C_6H_5.CH(CN).NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Aminodimethylanilinchlorhydrat (Hptw. Bd. IV, S. 551) und Benzaldehydcyanhydrin in Gegenwart von Natriumäthylat bei 100° (S., *B.* **34**, 502. S., G., *B.* **35**, 3348). — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 106°. Im reinen und trockenen Zustand ziemlich haltbar. Oxydirt sich im feuchten Zustand rasch zum 4-Dimethylamino-μ-Cyanazomethinphenyl (S. 391). Unverändert löslich in kalter verdünnter Salzsäure zu einer röthlichen Flüssigkeit, die mit $FeCl_3$ eine violette, rasch verblassende Färbung giebt. Chlorkalk erzeugt in essigsaurer Lösung die gleiche Färbung.

α-p-Acetaminoanilino-Phenylessigsäurenitril $C_{16}H_{15}ON_3$ = $C_6H_5.CH(CN).NH.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Acetyl-p-Phenylendiamin (S. 384) und Mandelsäurenitril im geschlossenen Rohre (S., G., *B.* **35**, 3341). — Weisse quadratische Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 180°. Schwer löslich in Alkohol und Ligroïn, sonst leicht löslich.

Phenylen-Bis-aminophenylessigsäurenitril, Bis-α-cyanobenzyl-p-Phenylendiamin $C_{22}H_{18}N_4$ = $C_6H_4(NH.CH(CN).C_6H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von p-Phenylendiamin (1 Mol.) mit Benzaldehydcyanhydrin (2 Mol.) und Alkohol auf 100° unter oftmaligem Umschütteln (S., G., *B.* **35**, 3339). — Farblose, vierseitige, mikroskopische Prismen. Schmelzp.: 163°. Färbt sich an der Luft gelb. Sehr wenig löslich in Alkohol und Ligroïn, sonst leicht bezw. sehr leicht löslich. Färbt sich in Chloroformlösung durch Bromdampf intensiv violett. Liefert durch Oxydation mit $KMnO_4$ Phenylenbis-μ-Cyanazomethinphenyl (S. 391).

Bis-α-cyano-p-chlorbenzyl-p-Phenylendiamin $C_{22}H_{16}N_4Cl_2$ = $C_6H_4(NH.CH(CN).C_6H_4Cl)_2$. *B.* Aus p-Phenylendiamin und 2 Mol. Chlormandelsäurenitril in siedendem Alkohol (v. WALTHER, RÄTZE, *J. pr.* [2] **65**, 278). — Gelbes Krystallmehl. Schmelzp.: 190°. Nur in Pyridin löslich.

Azomethine aus p-Phenylendiamin und Ketonsäuren. **4-Methylaminophenyl-μ-Cyanazomethincarbonsäureäthylester** $C_{12}H_{13}O_2N_3$ = $CH_3.NH.C_6H_4.N:C(CN).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus p-Nitroso-Methylanilin und Cyanessigester in Alkohol bei Gegenwart von Soda (SACHS, BRY, *B.* **34**, 120). — Würfelförmige, im reflectirten Lichte blaugrün, im durchfallenden Lichte gelbroth erscheinende Krystalle. Schmelzp.: 136°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

4-Dimethylaminophenyl-μ-Cyanazomethincarbonsäureamid, Dimethylaminoanil des Mesoxalsäureamidnitrils $C_{11}H_{12}ON_4$ = $(CH_3)_2N.C_6H_4.N:C(CN).CO.NH_2$. *B.* Durch ¼-stdg. Kochen von 1,7 g Cyanacetamid und 8 g Nitrosodimethylanilin in 100 g Alkohol und 9 ccm 12%iger Sodalösung (S., *B.* **33**, 964; D.R.P. 116089; *C.* **1900** II, 1224). — Rosenrothe, blauschimmernde Nädelchen bezw. dunkel himbeerrothe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 220—221°. Sehr wenig löslich in Aether, unlöslich in Ligroïn.

4-Dimethylaminophenyl-μ-Cyanazomethincarbonsäurenitril, Dimethylaminoanil des Mesoxalsäuredinitrils $C_{11}H_{10}N_4$ = $(CH_3)_2N.C_6H_4.N:C(CN)_2$. *B.* Aus Malonitril und Nitrosodimethylanilin in Alkohol bei Gegenwart von etwas Sodalösung (S., *B.* **33**, 963). — Dunkelrothe, bronceglänzende Krystalle aus viel Alkohol. Schmelzp.: 167° (S., *B.* **33**, 964). Löslich in Essigester, Chloroform und Aceton. Die alkoholische Lösung färbt Wolle und Seide rosa. Bei längerem Kochen mit 20%iger Schwefelsäure tritt Zerfall in Dimethylphenylendiamin (S. 379), CO_2 und HCN ein.

4-Diäthylaminophenyl-μ-Cyanazomethincarbonsäureamid $C_{13}H_{16}ON_4$ = $(C_2H_5)_2N.C_6H_4.N:C(CN).CO.NH_2$. *B.* Aus Nitrosodiäthylanilin und Cyanacetamid in Alkohol bei Gegenwart von Soda (S., *B.* **33**, 965). — Violettrosafarbene, blauschimmernde Krystalle. Schmelzp.: 165—166°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Färbt Wolle und Seide lachsroth.

4-Diäthylaminophenyl-μ-Cyanazomethincarbonsäurenitril $C_{13}H_{14}N_4$ = $(C_2H_5)_2N.C_6H_4.N:C(CN)_2$. Braunviolette, blau reflectirende Nadeln bezw. violettrothe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 114°. Färbt Wolle und Seide rosaviolett (S., *B.* **33**, 964).

4-Methyl-carbaminyläthyl-aminophenyl-μ-Cyanazomethincarbonsäurenitril $C_{13}H_{13}ON_5$ = $CH_3.CH(CO.NH_2).N(CH_3).C_6H_4.N:C(CN)_2$. *B.* Aus p-Nitroso-Methyl-α-cyanoäthylanilin und Malonitril in alkoholischer Lösung unter Zugabe von 33%iger Kalilauge (S., KRAFT, *B.* **36**, 762). — Rothbraune rhombische Tafeln. Schmelzp.: 244,5°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Chloroform.

4-Methylaminophenyl-μ-Cyanazomethinphenyl, Methylaminoanil des Benzoylcyanids $C_{15}H_{13}N_3$ = $CH_3.NH.C_6H_4.N:C(CN).C_6H_5$. *B.* Aus p-Nitroso-Methylanilin und Benzylcyanid in Alkohol bei Gegenwart von Soda (S., B., *B.* **34**, 120). — Carminrothe Nadeln. Schmelzp.: 128°.

4-Dimethylaminophenyl-μ-Carbonamidazomethinphenyl, Dimethylaminoanil des Benzoylameisensäureamids $C_{16}H_{17}ON_3$ = $(CH_3)_2N.C_6H_4.N:C(CO.NH_2).C_6H_5$. *B.*

Durch Oxydation von α-p-Dimethylaminoanilino-Phenylessigsäureamid (S. 389) mit $KMnO_4$ in Aceton (S., GOLDMANN, *B.* **35**, 3344). — Orangegelbe Nadeln (aus Benzol-Ligroïn). Schmelzp.: 170° (unter Zersetzung). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, sonst leicht löslich. Krystallisirt man aus verdünntem Alkohol und erwärmt die alkoholfeuchte gelbe Masse auf 75–82°, so färbt sie sich zinnoberroth; bei ca. 152° wird sie wieder gelb. Wird von Säuren, auch Eisessig, schon in der Kälte leicht gespalten. Löslich in verdünnter kalter Essigsäure ohne Zersetzung. Giebt in dieser Lösung mit $FeCl_3$ und Natriumacetat rothviolette Färbung.

4-Dimethylaminophenyl-μ-Cyanazomethinphenyl $C_{16}H_{15}N_3 = (CH_3)_2N.C_6H_4.N{:}C(CN).C_6H_5$. *B.* Durch Zufügen von geringen Mengen 33%iger Natronlauge zur siedenden alkoholischen Lösung von Nitrosodimethylanilin und Benzylcyanid (EHRLICH, S., *B.* **32**, 2344; D.R.P. 109486; *C.* **1900** II, 407). Aus α-p-Dimethylaminoanilino-Phenylessigsäurenitril (S. 390) durch Oxydation mit Permanganat in Acetonlösung (S., *B.* **34**, 508). — Orangerothe, bläulich schimmernde Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 90°. Schwer löslich in kalten Solventien, unlöslich in Wasser. Wird von Säuren in Benzoylcyanid und p-Aminodimethylanilin (S. 379) gespalten. Bei der Reduction entsteht ebenfalls p-Aminodimethylanilin neben anderen Producten.

4-Aethylaminophenyl-μ-Cyanazomethinphenyl $C_{16}H_{15}N_3 = C_2H_5.NH.C_6H_4.N{:}C(CN).C_6H_5$. Dunkelrothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 112°. Unlöslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol, Benzol, Aether und Eisessig (S., B., *B.* **34**, 119). Wird durch Erhitzen mit verdünnten Säuren in Benzoylcyanid und p-Aethylphenylendiamin (S. 379) gespalten.

4-Diäthylaminophenyl-μ-Cyanazomethinphenyl $C_{18}H_{19}N_3 = (C_2H_5)_2N.C_6H_4.N{:}C(CN).C_6H_5$. *B.* Aus Nitrosodiäthylanilin und Benzylcyanid in Alkohol bei Gegenwart von etwas NaOH (E., S., *B.* **32**, 2345; D.R.P. 109486; *C.* **1900** II, 407). — Scharlachrothe, goldglänzende Nädelchen aus Alkohol; granatähnliche Krystalle mit grüngoldenem Reflex aus Essigester. Schmelzp.: 112°. Ziemlich leicht löslich, ausser in Petroleumäther, unlöslich in Wasser. Bildet mit HCl-Gas in Benzol ein zersetzliches Additionsproduct (gelblich-weisser Niederschlag; Schmelzp.: 172° unter Zersetzung). Beim Schütteln mit Salzsäure tritt Spaltung unter Bildung von Benzoylchlorid ein. Durch längeres Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird die tiefrothe Lösung orangefarben und scheidet beim Abkühlen farblose, in Säuren leicht lösliche Krystalle vom Schmelzp.: 172° ab. Beim Kochen mit Hydroxylaminchlorhydrat und wenig Wasser entsteht Isonitrosobenzylcyanid (S., *B.* **33**, 963). Liefert beim Kochen mit salzsaurem Phenylhydrazin in wässerig-alkoholischer Lösung 1,1-Diäthyl-p-Phenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 583) und das Phenylhydrazon des Benzoylcyanids. Mit Anilinchlorhydrat entsteht an Stelle des letzteren Diphenyl-Benzenylamidin (S., B., *B.* **34**, 121).

4-Acetaminophenyl-μ-Cyanazomethinphenyl $C_{16}H_{13}ON_3 = CH_3.CO.NH.C_6H_4.N{:}C(CN).C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von α-p-Acetaminoanilino-Phenylessigsäurenitril (S. 390) mit $KMnO_4$ (S., G., *B.* **35**, 3341) — Orangerothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 146°. Wird in Lösung durch Alkalien vollkommen entfärbt.

4-Methyl-carbaminyläthyl-aminophenyl-μ-Cyanazomethinphenyl $C_{18}H_{18}ON_4 = CH_3.CH(CO.NH_2).N(CH_3).C_6H_4.N{:}C(CN).C_6H_5$. *B.* Aus p-Nitroso-α-Methylanilinopropionsäureamid und Benzylcyanid in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von 33%iger Kalilauge (S., K., *B.* **36**, 761). — Ziegelrothe Nadeln. Schmelzp.: 154°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol.

Phenylen-Bis-μ-cyanazomethinphenyl $C_{22}H_{14}N_4 = C_6H_4[N{:}C(CN).C_6H_5]_2$. *B.* Durch Oxydation von Bis-α-cyanobenzyl-p-Phenylendiamin (S. 390) mit $KMnO_4$ in Aceton (S., G., *B.* **35**, 3340). — Orangegelbe Prismen (aus Essigester und Alkohol). Schmelzpunkt: 233°. Liefert durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure neben Benzoësäureester p-Phenylendiamin.

4-Methylaminophenyl-μ-Cyanazomethin-4'-Nitrophenyl $C_{15}H_{12}O_2N_4 = CH_3.NH.C_6H_4.N{:}C(CN).C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus p-Nitroso-Methylanilin und p-Nitrobenzylcyanid in heissem Alkohol bei Gegenwart von Alkali oder Soda (E., S., *B.* **32**, 2346; S., B., *B.* **34**, 120). — Nadeln, die im auffallenden Lichte violett, im durchfallenden Lichte dunkelroth erscheinen. Schmelzp.: 188°.

4-Dimethylaminophenyl-μ-Carbonamidazomethin-4'-Nitrophenyl $C_{16}H_{16}O_3N_4 = (CH_3)_2N.C_6H_4.N{:}C(CO.NH_2).C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus p-Nitrosodimethylanilin und Nitrophenylacetamid (S., D.R.P. 116089; *C.* **1900** II, 1224). — Rothbraune Blättchen. Schmelzpunkt: 197°. Leicht zersetzlich durch Mineralsäuren.

4-Dimethylaminophenyl-μ-Cyanazomethin-4'-Nitrophenyl $C_{16}H_{14}O_2N_4 = (CH_3)_2N.C_6H_4.N{:}C(CN).C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus p-Nitrosodimethylanilin und p-Nitrobenzylcyanid in Alkohol bei Gegenwart von etwas Alkali (E., S., *B.* **32**, 2346; D.R.P. 109486; *C.* **1900** II, 407). — Dunkelbraune Krystalle, die bei 168° sintern und bei 176° schmelzen.

296). — Liefert beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkalien die Leukoverbindung eines blauen Farbstoffs.

4'-Nitro-4-Aminodiphenylamindisulfonsäure(2',3) $C_{12}H_{11}O_8N_3S_2 = (O_2N)(HO_3S)C_6H_3.NH.C_6H_3(SO_3H)(NH_2)$. *B.* Aus p-Phenylendiaminmonosulfonsäure (S. 392) und p-Nitrochlorbenzolsulfonsäure in alkalischer Lösung (Cassella & Co., D.R.P. 116351; *C.* **1901** I, 73). — Diazotirbar. Verwendung zur Darstellung schwarzer secundärer Disazofarbstoffe: C. & Co.

4-Amino-4'-Oxydiphenylaminsulfonsäure(2)-Carbonsäure(3') $C_{13}H_{12}O_6N_2 = (HO)(HO_2C)C_6H_3.NH.C_6H_3(SO_3H).NH_2$. *B.* Man reducirt das Condensationsproduct von p-Nitrochlorbenzol-o-Sulfonsäure mit p-Aminosalicylsäure (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 122288; *C.* **1901** II, 250). — Verwendung zur Herstellung schwarzer Disazofarbstoffe: A.-G. f. A.-F.

Sulfonsäuren des 4-Dimethylamino-4'-Oxydiphenylamins entstehen aus Phenolblau (S. 396) durch Behandlung mit Sulfiten oder Bisulfiten (Geigy, D.R.P. 129024, 129283, 132221; *C.* **1902** I, 549, 690; **1902** II, 81). — Verwendung derselben für Schwefelfarbstoffe: vgl. auch G., D.R.P. 135410; *C.* **1902** II, 1233.

p-Aminophenyltolylaminmonosulfonsäuren, p-Aminophenylxylylamin- und p-Aminophenylnaphtylamin-Sulfonsäuren. Verwendung zur Darstellung von schwarzen Disazofarbstoffen: A.-G. f. A.-F., D.R.P. 101274, 106725; *C.* **1899** I, 954; **1900** I, 704.

p,p-Diaminodiphenylharnstoffdisulfonsäure $C_{13}H_{14}O_7N_4S_2 = (SO_3H)^3(NH_2)^4C_6H_3.NH.CO.NH.C_6H_3(NH_2)^4(SO_3H)^3$. *B.* Man behandelt entweder 4-Nitranilinsulfonsäure(3) mit Phosgen und reducirt das Condensationsproduct oder man lässt Phosgen auf p-Phenylendiaminmonosulfonsäure (S. 392) einwirken (Bayer & Co., D.R.P. 140613; *C.* **1903** I, 1009). — Farblose Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Giebt mit Natriumnitrit in saurer Suspension eine unlösliche gelbe Tetrazoverbindung.

p-Phenylendiamindisulfonsäure(2,6) $C_6H_8O_6N_2S_2 = (NH_2)_2C_6H_2(SO_3H)_2$. *B.* Durch Reduction von Aminoazobenzoltrisulfonsäure mit $SnCl_2$ + rauchender Salzsäure, neben Sulfanilsäure (Junghahn, Neumann, *B.* **33**, 1368). Aus p-Phenylendiaminsulfat (Hptw. Bd IV, S. 580) und rauchender Schwefelsäure bei 140° (Reverdin, D.R.P. 47426; *Frdl.* II, 312). — Nädelchen aus Wasser. In 100 Thln. Wasser von 14,5° lösen sich 22,9 Thle. Disulfonsäure. Sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Brom färbt die wässerige Lösung erst grasgrün, dann olivenbraun. Oxydationsmittel färben sie intensiv violett. $AgNO_3$ wird reducirt. Salpetrige Säure liefert eine Diazoverbindung, welche mit Naphtolen tief dunkelblaue Farbstoffe erzeugt. Mit rauchender Salpetersäure entsteht Pikrinsäure. — $Na.C_6H_7O_6N_2S_2$. Nadeln aus Wasser. Krystallisirt mit 3 und mit 6 Mol. Wasser. Die wässerige Lösung fluorescirt bläulich. Sehr wenig löslich in Alkohol. — Baryumsalz. Nadeln. 100 Thle. Wasser von 21° lösen 11,9 Thle. wasserfreies Salz.

Aminodiphenylamindisulfonsäure $C_{12}H_{12}O_6N_2S_2$. *B.* Durch Reduction von Nitrodiphenylamindisulfonsäure (Gnehm, Wardenberg, *Z. Ang.* **1899**, 1054). — $Ba.C_{12}H_{10}O_6N_2S_2$.

***Tetraaminodiphenylparazophenylen** $C_{18}H_{18}N_6 + H_2O = C_6H_4<\begin{matrix} N:C_6H_3(NH_2)_2 \\ N.C_6H_3(NH_2)_2 \end{matrix} + H_2O$ (*S. 595*). Verwendung für indulinartige Farbstoffe: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 79410; *Frdl.* IV, 446.

*Azomethine aus p-Phenylendiamin und Aldehyden (*S. 596—598*). **Bisdimethylaminoanil des Glyoxals** $C_{18}H_{22}N_4 = (CH_3)_2N.C_6H_4.N:HC.CH:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Glyoxal (Spl. Bd. I, S. 485) und p-Aminodimethylanilin (S. 379) in neutraler Lösung und Sodalösung (v. Pechmann, Schmitz, *B.* **31**, 294). — Gelbbraune Blättchen aus Xylol. Schmelzp.: 256—257°. Leicht löslich in $CHCl_3$, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Die gelbgrüne Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch einen Tropfen Salpetersäure tiefroth. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin entsteht Glyoxalosazon (Hptw. Bd. IV, S. 755).

Aminoanil des p-Dimethylaminobenzaldehyds, p-Dimethylaminobenzylidenamino-Anilin $C_{15}H_{17}N_3 = (CH_3)_2N.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.NH_2$. *B.* Aus p,p'-Tetramethyldiaminobenzhydrol (Spl. Bd. II, S. 658) und p-Phenylendiamin (Guyot, Granderye, *C. r.* **134**, 551). — Hellgelbe, in Eisessig roth lösliche Krystalle.

***p-Benzylidenaminodimethylanilin, p-Dimethylaminophenyl-Azomethin-Phenyl** $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_5.CH:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$ (*S. 596, Z. 19 v. o.*). *B.* Aus dem Additionsproduct der p-Dimethylaminophenylthionaminsäure (S. 384) mit Benzaldehyd durch Erhitzen oder Einwirkung von Alkali (Francke, *B.* **31**, 2181).

p-Nitrobenzylidenaminodimethylanilin $C_{15}H_{15}O_2N_3 = (CH_3)_2N.C_6H_4.N:CH.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus p-Nitrobenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 10) und Dimethylphenylendiamin

wird mit 2,4-Dinitrobenzaldehyd combinirt (S., KRAFFT, *B.* **36**, 768). — Braune Nadeln. Schmelzp.: 235—238°.

Dibenzylidenderivat des Aethylendiphenyl-p-tetramins $C_2H_4(NH.C_6H_4.N:CH.C_6H_5)_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 587, Z. 17 v. o.*

Bis-p-chlorbenzyliden-p-Phenylendiamin $C_{20}H_{14}N_2Cl_2 = C_6H_4(N:CH.C_6H_4Cl)_2$. *B.* Aus 2 Mol. p-Chlorbenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 8) und 1 Mol. p-Phenylendiamin in heissem Alkohol (v. WALTHER, RÄTZE, *J. pr.* [2] **65**, 266). — Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 200°.

Bis-p-aminobenzyliden-p-Phenylendiamin $C_{20}H_{18}N_4 = C_6H_4(N:CH.C_6H_4.NH_2)_2$. *B.* Aus p-Aminobenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 12) und p-Phenylendiamin (M., *B.* **31**, 2254). — Gelbe Krystalle (aus Aceton). Schmelzp.: 190°.

***Bis-p-dimethylaminobenzyliden-p-Phenylendiamin** $C_{24}H_{26}N_4 = C_6H_4[N:CH.C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (*S. 596, Z. 2 v. u.*). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 277—278°. Leicht löslich in heissem Dimethylanilin, sonst unlöslich (M., *B.* **31**, 2254). — *$C_{24}H_{26}N_4.2HCl + 5H_2O$. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht löslich in siedendem Wasser mit orangegelber Farbe, die auf Zusatz von viel Wasser verblasst. Färbt tannirte Baumwolle röthlichbraun.

Bis-p-diäthylaminobenzyliden-p-Phenylendiamin $C_{28}H_{34}N_4 = C_6H_4[N:CH.C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus p-Nitrosodiäthylanilin und Diäthylanilin in heisser conc. Salzsäure bei Gegenwart von Formaldehyd (M., *B.* **31**, 2255). — Goldgelbe Nadeln aus Dimethylanilin. Schmelzp.: 206,5—207,5°. Ziemlich leicht löslich in heissem Dimethylanilin, unlöslich in Wasser und Benzol, sonst schwer löslich. — $C_{28}H_{34}N_4.2HCl + 7H_2O$. Stahlblau glänzende, rothe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol.

Bis-p-äthylamino-m-methylbenzyliden-p-Phenylendiamin $C_{26}H_{30}N_4 = C_6H_4[N:CH.C_6H_3(CH_3).NH.C_2H_5]_2$. *B.* Aus Paraformaldehyd, Aethyl-o-Toluidin (Spl. Bd. II, S. 248) und p-Nitrosodimethylanilin in heisser conc. Salzsäure (M., *B.* **31**, 2256). — Dunkelgelbe Prismen aus Dimethylanilin. Schmelzp.: 234—235°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in heissem Dimethylanilin. — **Chlorhydrat**. Rothe stahlblauglänzende Nadeln (aus sehr verdünnter Salzsäure).

***Oxybenzyliden-p-Aminodiphenylamin** $C_{19}H_{16}ON_2 = C_6H_5.NH.C_6H_4.N:CH.C_6H_4.OH$ (*S. 597*). a) *o-Oxyderivat (*S. 597*). Setzt sich beim Kochen mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung in Salicylaldehydphenylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 759) und p-Aminodiphenylamin (S. 379) um (BAMBERGER, BUESDORF, SAND, *B.* **31**, 1521).

Salicylaldehydderivat des 4-Amino-4'-Chlordiphenylamins $C_{19}H_{15}ON_2Cl = C_6H_4Cl.NH.C_6H_4.N:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung des 4-Amino-4'-Chlordiphenylamins (S. 380) mit Salicylaldehyd (Spl. Bd. III, S. 49) (J., ST., *A.* **303**, 315) — Gelbe Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Alkohol.

Salicylaldehydderivat des Tetrachlor-4-Aminodiphenylamins (vgl. S. 380) $C_{19}H_{12}ON_2Cl_4 = ClC_6H_4.NH.C_6HCl_3.N:CH.C_6H_4.OH$. Schmelzp.: 153—154° (J., *C.* **1898** II, 86)

Salicylaldehydderivat des Aethylendiphenyl-p-tetramins $C_2H_4(NH.C_6H_4.N:CH.C_6H_4.OH)_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 587, Z. 21 v. o.*

*p-Phenylendiamin und Ketone (*S. 598*). **p-Dimethylaminoanil des Pentantrions** $C_{13}H_{16}O_2N_2 = (CH_3.CO)_2C:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Acetylaceton und p-Nitrosodimethylanilin in alkoholisch-alkalischer Lösung (SACHS, BARSCHALL, *B.* **34**, 3051; S., RÖHMER, *B.* **35**, 3310). — Orangegelbe Krystalle. Schmelzp.: 73°. Sehr leicht löslich. Wird durch Schwefelsäure in Aminodimethylanilin (S. 379) und Pentantrion zerlegt. Färbt sich nach etwa 6 Monaten dunkler unter Bildung von Pentantrion.

p-Aminoanil des Bisdimethylaminobenzophenons und Derivate *s.* p-Aminophenylauramin *und Derivate, Hptw. Bd. IV, S. 1173—1174 und Spl. zu Bd. IV, S. 1175.*

p-Dimethylaminoanil des Bisdimethylaminobenzophenons, N-p-Dimethylaminophenylauramin $C_{25}H_{30}N_4 = (CH_3)_2N.C_6H_4.N:C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. Gelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 178°. Schwer löslich in Alkohol (Höchster Farbw., D.R.P. 44077; *Frdl.* **II**, 25).

Didesyl-p-Phenylendiamin $C_{34}H_{28}O_2N_2 = C_6H_4[NH.CH(C_6H_5).CO.C_6H_5]_2$. *B.* Aequivalente Mengen von p-Phenylendiamin und Benzoïn werden mit 3 g Phenylendiaminchlorhydrat erhitzt (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **75**, 1045). — Gelbe Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 257° (bei 230° Erweichung).

Diacetylderivat $C_{38}H_{32}O_4N_2 = C_{34}H_{26}O_2N_2(C_2H_3O)_2$. Farblose Nadeln aus Amylalkohol. Schmelzp.: 279° (J., M., *Soc.* **75**, 1045).

p-Dimethylaminoanil des Methylphenyltriketons $C_{18}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.N:C<\begin{matrix}CO.CH_3\\CO.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Aus Benzoylaceton und Nitrosodimethylanilin in alkoholischer Lösung

einerseits, Nitroso- und Amino-Dimethylanilin (S. 379) andererseits gespalten. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin entsteht Glyoxalosazon (Hptw. Bd. IV, S. 755). Alkoholische Kalilauge greift die Verbindung nur langsam an, unter Bildung von p-Azoxydimethylanilin. Bei der Reduction mit Zinn + Eisessig entsteht p-Aminodimethylanilin, beim Erwärmen mit CrO_3 tritt Chinongeruch auf.

Tetraäthyldiamino-Glyoxim-N-phenyläther $C_{22}H_{30}O_2N_4 = (C_2H_5)_2N.C_6H_4.N.CH.HC.N.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$ (N—O—, O—N bridged). Rothe Nädelchen (aus phenolhaltigem Benzol oder $CHCl_3$ + Aether). Schmelzp.: 204° (v. P., Sch., *B.* **31**, 295).

Tetraäthyldi-p-aminodi-o-oxy-Glyoxim-N-phenyläther $C_{22}H_{30}O_4N_4 = (C_2H_5)_2N.C_6H_3(OH).N.CH.HC.N.C_6H_3(OH).N(C_2H_5)_2$ (N—O—, O—N bridged). *B.* Aus m Oxy-p-Nitrosodiäthylanilin und Diazomethan in ätherischer Lösung (in geringer Ausbeute) (v. P., Sch., *B.* **31**, 296). — Dunkelgrüne Nädelchen aus Benzol. Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in Benzol mit rother Farbe. In Alkalien mit tiefblaurother Farbe löslich.

*P h e n y l e n d i a m i n d e r i v a t e u n b e k a n n t e r C o n s t i t u t i o n (*S. 600*).

Nitroaminooxydiphenylamin $C_{12}H_{11}O_3N_3 = NO_2—C_6H_3(NH_2)—NH.C_6H_4.OH(p)$ oder $NH_2—C_6H_3(NO_2)—NH.C_6H_4.OH(p)$. *B.* Aus 4-Oxy-2',4'-Dinitrodiphenylamin (Spl. Bd. II, S. 999) durch partielle Reduction (KALLE & Co., D.R.P. 128087; *C.* **1902** I, 447). — Braunrothe Nadeln. Schmelzp.: 204—205°. Bei der Condensation mit 2 Mol. 4-Chlor-1,3 Dinitrobenzol (Spl. Bd. II, S. 50) entsteht ein Condensationsproduct (rothe Nadeln aus Aceton; Schmelzp.: 180—182°), welches mit Schwefelalkali einen blauen Baumwollfarbstoff giebt.

2. *Basen $C_7H_{10}N_2$ (*S. 600—640*).

1) ***2,3-Toluylendiamin, 2,3-Diaminotoluol*** $(CH_3)^1C_6H_3(NH_2)_2^{2,3}$ (*S. 600*). **6-Chlor-2,3-Toluylendiamin** $C_7H_9N_2Cl = (CH_3)^1C_6H_2(NH_2)_2^{2,3}Cl$. *B.* Durch Reduction von 2,3 Dinitro-6-Chlortoluol mittels $SnCl_2$ + HCl (COHN, *M.* **22**, 477). — Schmelzp.: 46—47° (aus 1 Ligroïn + 2 Benzol). Giebt mit Dioxyweinsäure (Spl. Bd. I, S. 435) ein A z i n (weisse Nädelchen vom Schmelzp.: 201—203°).

2) ***2,4-Toluylendiamin, 2,4-Diaminotoluol, m-Toluylendiamin*** $CH_3.C_6H_3(NH_2)_2$ (*S. 601—608*). Giebt beim Kochen mit Schwefel in Alkohol eine Schwefelverbindung vom Schmelzp.: 145° (KALLE & Co., D.R.P. 86096; *Frdl.* **IV**, 1055); Einwirkung von Schwefel s. ferner: Clayton Anilin Co., D.R.P. 120504; *C.* **1901** I, 1127; CASSELLA & Co., D.R.P. 139430, 141576; *C.* **1903** I, 608, 1199. Beim Erhitzen mit Thiodiglykolsäure bezw. Bernsteinsäure und Alkalipolysulfiden entstehen braune Schwefelfarbstoffe (GEIGY & Co., D.R.P. 125587; *C.* **1901** II, 1243). Liefert mit Formaldehyd in neutraler wässeriger oder alkoholischer Lösung Anhydroformaldehyd-m-Toluylendiamin (S. 402), während in saurer Lösung Tetraaminoditolylmethan (Spl. zu Bd. IV, S. 1277) entsteht (ULLMANN, NÄF, *B.* **33**, 913). Die zur Methylgruppe p-ständige Aminogruppe besitzt — z. B. im Verhalten gegen 1,4-Diketone — grössere Reactionsfähigkeit als die o-Aminogruppe (BÜLOW, *B.* **33**, 2364); beim Erhitzen des Chlorhydrats mit Arylaminen oder Resorcin wird nur die p-ständige NH_2-Gruppe ausgetauscht (BAYER & Co., D.R.P. 80977, 82640; *Frdl.* **IV**, 83, 87). Durch Condensation mit o- oder p-Chlornitrobenzolsulfonsäure entstehen Producte, welche durch Erhitzen mit Schwefel + Schwefelnatrium braune Farbstoffe liefern (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 107061, 107521; *C.* **1900** I, 880, 1055). Beim Erhitzen mit Naphtolen (bezw. Naphtylaminen), Schwefel und Chlorzink entstehen orangegelbe Acridinfarbstoffe (GEIGY, D.R.P. 130360; *C.* **1902** I, 1032); über die Verwendung für Acridinfarbstoffe vgl. ferner: TERRISSE, DARIER, D.R.P. 107517; *C.* **1900** I, 1054; Bad. Anilin- u Sodaf., D.R.P. 118075, 118076; *C* **1901** I, 602. Verwendung für Azofarbstoffe: A.-G. f. A.-F., D.R.P. 77625, 90010; *Frdl.* **IV**, 943, 1015: C. & Co., D.R.P. 108215, 111744; *C.* **1900** I, 1056; **1900** II, 610; Höchster Farbw., D.R.P. 118881; *C.* **1900** II, 751; OEHLER, D.R.P. 121438; *C.* **1901** II, 76.

5-Chlor-2,4-Diaminotoluol $C_7H_9N_2Cl = CH_3.C_6H_2Cl(NH_2)_2$. *B.* Durch Reduction der entsprechenden Dinitroverbindung (Spl. Bd. II, S. 57) mit Sn und HCl (REVERDIN,

[illegible] der [illegible]

[illegible] 5HCl. [illegible]

[illegible] unverändert.

[illegible] Alkohol [illegible] Naphtol [illegible] 2HCl. [illegible] möglich [illegible] M.

[illegible] Nitro- [illegible] 3981 [illegible] in Alkohol, [illegible] bzw. durch [illegible] D.R.P.

69188; *Frdl.* III, 898; D.R.P. 85231, 85232, 87560; *Frdl.* IV, 376—378). Condensation mit Aminoazobenzol u. s. w., zu scharlachrothen Safraninen: Farbw. Mühlheim, D.R.P. 86608; *Frdl.* IV, 380. Verwendung zur Darstellung von Aminoammoniumazofarbstoffen: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 118392; *C.* 1901 I, 658.

2,4-Bis-Methylamino-3,5-Dinitrotoluol $C_9H_{12}O_4N_4 = CH_3.C_6H(NO_2)_2(NH.CH_3)_2$. *B.* Aus einer siedenden conc. alkoholischen Lösung des 2,3,5-Trinitro-Methyl-p-toluidins (Spl. Bd. II, S. 265) durch Methylamin; entsteht in zwei Modificationen (S., *J. pr.* [2] 67, 547). — a) Rothe Blätter. Schmelzp.: 169—170°. Geht beim Lösen in viel kalten Aceton, wobei die Gegenwart von Alkohol zu vermeiden ist, und beim Fällen mit Wasser in die gelbe Modification über. b) Gelbe Nadeln, von 110—140° an in die rothe Modification übergehend. Längere Erwärmung in irgend einem Lösungsmittel führt stets zur Bildung der rothen Substanz.

Beide Modificationen geben mit wässeriger Kalilauge je nach den Concentrationsverhältnissen 3,5-Dinitrokresorcin (Spl. Bd. II, S. 577) und 3,5-Dinitro-2-Methylaminokresol(4).

4-N-Nitrosoderivat $C_9H_{11}O_5N_5 = (CH_3)^1C_6H(NO_2)_2^{3,5}(NH.CH_3)^2[N(NO).CH_3]^4$. *B.* Aus dem Nitrosamin des 2,3,5-Trinitro-Methyl-p-toluidins (Spl. Bd. II, S. 265) durch Methylamin (S., *J. pr.* [2] 67, 561). — Hellgelbe Nädelchen (aus Aceton). Schmelzp.: 186—187°. In Eisessig sich etwas zersetzend. Giebt, in Eisessiglösung, mit $NaNO_2$ die entsprechende Dinitrosoverbindung (s. u.).

N,N'-Dinitrosoderivat $C_9H_{10}O_6N_6 = CH_3.C_6H(NO_2)_2[N(NO).CH_3]_2$. *B.* Aus der rothen Modification des 2,4-Bismethylamino-3,5-Dinitrotoluols (s. o.) in lauwarmem Eisessig mittels $NaNO_2$ (S., *J. pr.* [2] 67, 560). — Fast weisse Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 132°. Sehr beständig, nur durch Kochen mit Eisessig sich zum Theil zersetzend.

2-Dimethylamino-4-Methylamino-3,5-Dinitrotoluol $C_{10}H_{14}O_4N_4 = (CH_3)^1C_6H(NO_2)_2^{3,5}[N(CH_3)_2]^2(NH.CH_3)^4$. *B.* Aus 6 g 2,3,5-Trinitro-Methyl-p-toluidin (Spl. Bd. II, S. 265) in heissem Alkohol mittels 6 g einer 33%igen alkoholischen Dimethylaminlösung (S., *J. pr.* [2] 67, 565). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°.

Tetramethyl-2,4-Diaminotoluol $C_{11}H_{18}N_2 = CH_3.C_6H_3[N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 2,4-Toluylendiamin-Bromhydrat (Hptw. Bd. IV, S. 601) und Methylalkohol durch Erhitzen im Einschlussrohre auf 180° (MORGAN, *Soc.* 81, 653). — Bräunlichgelbes Oel. Kp_{24-26}: 148—150°. Kp_{757}: 255—256°. D^{24}: 0,9661. Wird bei —10° nicht fest. Condensirt sich leicht mit Formaldehyd und Diazoniumsalzen. — $C_{11}H_{18}N_2.H_2PtCl_6$. Prismen. Wird durch heisses Wasser zersetzt unter Formaldehydentwickelung und Bildung einer dunkelrothen Lösung. — Pikrat $C_{17}H_{21}O_7N_5$. Prismen aus Aethylacetat. Schmelzp.: 162—168°.

Brommethylat $C_{12}H_{21}N_2Br = N(CH_3)_2.C_6H_3(CH_3).N(CH_3)_3Br$. *B.* Bei der Methylirung von 2,4-Toluylendiamin, neben Tetramethyldiaminotoluol (s. o.) (Mor., *Soc.* 81, 654). — Braune Krystalle. — $C_{12}H_{22}N_2Cl_6Pt$. Bräunlichgelbe Prismen (aus heissem Wasser).

***Aethyltoluylendiamin** $C_9H_{14}N_2 = CH_3.C_6H_3(NH_2).NH.C_2H_5$ (*S. 601*). b) *2-Amino-4-Aethylaminotoluol (*S. 601*). Kp: 289—291° (JAUBERT, *Bl.* [3] 21, 20).

2-Diäthylamino-4-Aminotoluol $C_{11}H_{18}N_2 = CH_3.C_6H_3[N(C_2H_5)_2]^2(NH_2)^4$. *B.* Durch Reduction von 4-Nitro-Diäthyl-o-toluidin mit $SnCl_2$ + HCl (U., Mö., *B.* 35, 885; Mö., KL., KA., *C.* 1902 II, 377). — Gelbliches Oel. Kp: 259° (Mö., KL., KA.). Kp_{756}: 265—266° (U., M.). Flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich. — $C_{11}H_{18}N_2.2HCl + H_2O$. Schmelzpunkt: 213—215°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Aceton.

2-Amino-4-Anilinotoluol $C_{13}H_{14}N_2 = CH_3.C_6H_3(NH_2).NH.C_6H_5$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von 1 Thl. 2,4-Toluylendiamin mit $1^1/_2$ Thl. Anilinchlorhydrat und 3 Thln. Anilin auf 240—250° (BAYER & Co., D.R.P. 80977; *Frdl.* IV, 83). — Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 76—77°. Verwendung zur Darstellung von Azinfarbstoffen: B. & Co., D.R.P. 81963, 84504; *Frdl.* IV, 412—416.

2-Amino-4-m-Oxyphenylaminotoluol, 3'-Oxy-4-Methyl-3-Aminodiphenylamin $C_{13}H_{14}ON_2 = (CH_3)^1C_6H_3(NH_2)^2(NH.C_6H_4.OH)^4$. *B.* Durch 12 stdg. Erhitzen gleicher Theile 2,4-Toluylendiamin und Resorcin auf 200—220° im CO_2-Strome (B. & Co., D.R.P. 82640; *Frdl.* IV, 86). — Blättchen (aus Wasser, Alkohol oder Benzol). Schmelzp.: 177—178°. Schwer löslich in Wasser und Benzol, sehr wenig in Ligroïn. Condensation mit aromatischen Nitrosobasen: B. & Co., D.R.P. 84064; *Frdl.* IV, 418.

2-Anilino-4-Methylamino-3,5-Dinitrotoluol $C_{14}H_{14}O_4N_4 = (CH_3)^1C_6H(NO_2)_2^{3,5}(NH.C_6H_5)^2(NH.CH_3)^4$. *B.* Aus 2,3,5-Trinitro-Methyl-p-toluidin (1 Mol.) (Spl. Bd. II, S. 265) und Anilin (3 Mol.) (SOMMER, *J. pr.* [2] 67, 537). — Rothe Prismen aus Toluol, dünne Nadeln aus Aceton und Aether. Schmelzp.: 197°.

4-N-Nitrosoderivat $C_{14}H_{13}O_5N_5 = CH_3.C_6H(NO_2)_2(NH.C_6H_5)[N(NO).CH_3]$. *B.* Aus dem Nitrosamin des 2,3,5-Trinitro-Methyl-p-toluidins (Spl. Bd. II, S. 265) durch

Anilin (S., *J. pr.* [2] **67**, 563). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol + Benzol). Schmelzpunkt: 122°.

N,N'-Dinitrosoderivat $C_{14}H_{12}O_6N_6 = CH_3.C_6H(NO_2)_2[N(NO).C_6H_5][N(NO).CH_3]$. *B.* Aus 2-Anilino-4-Methylamino-3,5-Dinitrotoluol (S. 399) in Eisessig mittels $NaNO_2$ (S., *J. pr.* [2] **67**, 562). — Schwefelgelbe Nadeln, bei 100° sich zersetzend.

2-Aethylamino-4-Anilinotoluol $C_{15}H_{18}N_2 = (CH_3)^1C_6H_3(NH.C_2H_5)^2(NH.C_6H_5)^4$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von 2-Amino-4-Anilinotoluol (S. 399) mit C_2H_5Br auf 150—175° (B. & Co., D.R.P. 87667; *Frdl.* **IV**, 85). — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 59—60°. Verwendung zur Darstellung von Azinfarbstoffen: B. & Co., D.R.P. 87975; *Frdl.* **IV**, 418.

***2-Amino-4-p-Toluidinotoluol, Amino-p-Ditolylamin** $C_{14}H_{16}N_2 = (CH_3)^1C_6H_3(NH_2)^2(NH.C_6H_4.CH_3)^4$ (*S. 601, Z. 3 v. u.*). *B.* Neben p-Ditolylamin (Hptw. Bd. II, S. 486), durch 20-stdg. Erhitzen von 1 Thl. salzsaurem 2,4-Toluylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 601) mit 4 Thln. p-Toluidin auf 260—270° (B. & Co., D.R.P. 80977; *Frdl* **IV**, 83). — Schmelzpunkt: 69—70°. Unlöslich in Wasser.

2-p-Toluidino-4-Methylamino-3,5-Dinitrotoluol $C_{15}H_{16}O_4N_4 = CH_3.C_6H(NO_2)_2(NH.C_6H_4.CH_3)(NH.CH_3)$. Blutrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 164° (S., *J. pr.* [2] **67**, 537).

Benzyltoluylendiamin $C_{14}H_{16}N_2 = CH_3.C_6H_3(NH_2).NH.CH_2.C_6H_5$. a) 2-Benzylamino-4-Aminotoluol. *B.* Durch Reduction von p-Nitro-Benzyl-o-toluidin (Hptw. Bd. II, S. 518, Z. 24 v. u.) in Eisessig mit $SnCl_2$ + HCl (ULLMANN, GRETHER, *B.* **35**, 339; D.R.P. 128754; *C.* **1902** I, 610; B. & Co., D.R.P. 141297; *C.* **1903** I, 1163). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 81° (U., G.); 80° (B. & Co.). Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in kaltem Wasser. Giebt mit Benzaldehyd und β-Naphtol ein orange gefärbtes Acridinderivat.

b) 2-Amino-4-Benzylaminotoluol. Durch Reaction mit den p-Nitrosoverbindungen der secundären oder tertiären aromatischen Amine entstehen wasserlösliche basische Azinfarbstoffe (B. & Co., D.R.P. 97594; *C.* **1898** II, 689).

2-Benzylamino-4-Anilinotoluol $C_{20}H_{20}N_2 = (CH_3)^1C_6H_3(NH.CH_2.C_6H_5)^2(NH.C_6H_5)^4$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Amino-4-Anilinotoluol (S. 399) mit Benzylchlorid (B. & Co., D.R.P. 87667; *Frdl.* **IV**, 85). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in Benzol und heissem Alkohol, ziemlich leicht in Aether und heissem Ligroïn. Verwendung zur Darstellung von Azinfarbstoffen: B. & Co., D.R.P. 84992; *Frdl.* **IV**, 416.

2-α-Naphtylamino-4-p-Toluidinotoluol $C_{24}H_{22}N_2 = CH_3.C_6H_3(NH.C_{10}H_7).NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Thl. 2-Amino-4-p-Toluidinotoluol (s. o.) mit 2 Thln. α-Naphtol auf 240—250° (B. & Co., D.R.P. 83159; *Frdl.* **IV**, 84). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 121°.

2-β-Naphtylamino-4-Dimethylaminotoluol $C_{19}H_{20}N_2 = CH_3.C_6H_3(NH.C_{10}H_7).N(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Amino-4-Dimethylaminotoluol (S. 398) durch Erhitzen mit β-Naphtol (Höchster Farbw., D.R.P. 89659; *Frdl.* **IV**, 379). — Schmelzp.: 95—96°.

2-β-Naphtylamino-4-Anilinotoluol $C_{23}H_{20}N_2 = CH_3.C_6H_3(NH.C_{10}H_7).NH.C_6H_5$. *B.* Durch 20-stdg. Erhitzen von 1 Thl. 2-Amino-4-Anilinotoluol (S. 399) mit 2 Thln. β-Naphtol auf 230—240° im CO_2-Strome (B. & Co., D.R.P. 83159; *Frdl.* **IV**, 84). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 119—120°. Leicht löslich in Aether und Benzol, sehr wenig in Ligroïn.

2-β-Naphtylamino-4-p-Toluidinotoluol $C_{24}H_{22}N_2 = CH_3.C_6H_3(NH.C_{10}H_7).NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch Eintragen von 1 Thl. salzsaurem 2-Amino-4-p-Toluidinotoluol (s. o.) in 2 Thle. auf 240—250° erhitztes β-Naphtol (B. & Co., D.R.P. 83159; *Frdl.* **IV**, 84). — Kugelförmige Aggregate aus Benzol-Ligroïn. Schmelzp.: 82—83°.

Die Artikel: ***„Aethylen-Bis-2,4-Toluylendiamin"** $C_2H_4[NH.C_6H_3(CH_3).NH_2]_2$ (*S. 602, Z. 5 v. o.*) *und* ***„Dibenzylidenderivat"** $C_2H_4[NH.C_6H_3(CH_3).N:CH.C_6H_5]_2$ (*S. 602, Z. 9 v. o.*) *sind an dieser Stelle zu streichen. Vgl. dagegen S. 404 und 405.*

Formyl-2,4-Toluylendiamin $C_8H_{10}ON_2 = CH_3.C_6H_3(NH.CHO).NH_2$. Pyramiden (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 113—114°. In kaltem Wasser schwer löslich (Anilinf. GEIGY, D.R.P. 138839; *C.* **1903** I, 427). Verwendung für Schwefelfarbstoffe: G.

Diformyl-2,4-Toluylendiamin $C_9H_{10}O_2N_2 = CH_3.C_6H_3(NH.CHO)_2$. *B.* Aus 2,4-Toluylendiamin und 2 Mol. Ameisensäure (G., D.R.P. 138839; *C.* **1903** I, 427). — Weisse Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 176—177°.

Diformyl-5-Chlor-2,4-Toluylendiamin $C_9H_9O_2N_2Cl = C_6H_2(CH_3)Cl(NH.CHO)_2$. *B.* Aus 5-Chlor-2,4-Diaminotoluol (S. 397—398) durch Erhitzen mit conc. Ameisensäure (MORGAN, *Soc.* **81**, 95). — Farblose Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 166°.

2-Acetamino-4-Methylnitrosaminotoluol $C_{10}H_{13}O_2N_3 = CH_3.C_6H_3(NH.CO.CH_3).N(CH_3).NO$. *B.* Aus dem N-Nitrosoderivat des 2-Amino-4-Methylaminotoluols (S. 398) durch Essigsäureanhydrid in ätherischer Lösung (PINNOW, OESTERREICH, *B.* **31**, 2929). — Schwach-

gelbe Prismen oder Oktaëder aus Methylalkohol. Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig und heissem Alkohol, schwer in Aether, Ligroïn und kaltem Benzol.

2-Acetamino-4-Methylamino-5-Nitrotoluol, 2-Acetylamino-5-Nitro-Methyl-p-toluidin $C_{10}H_{13}O_3N_3 = CH_3.C_6H_2(NH.CO.CH_3)(NO_2).NH.CH_3$. Gelbbraune Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 205,5—207° (P., *J. pr.* [2] **62**, 509). Sehr leicht löslich in heissem Eisessig, schwer in heissem Wasser.

2-Dimethylamino-4-Acetaminotoluol $C_{11}H_{16}ON_2 = (CH_3)^1C_6H_3[N(CH_3)_2]^2(NH.C_2H_3O)^4$. Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 103°. Leicht löslich (Möhlau, Klimmer, Kahl, *C.* **1902** II, 877).

Bromäthylat des 2-Acetamino-4-Dimethylaminotoluols $C_{13}H_{21}ON_2Br = CH_3.C_6H_3(NH.CO.CH_3).N(CH_3)_2.C_2H_5Br$. Schmelzp.: 187—187,5°. Sehr leicht löslich in Wasser, wässerigem Aceton und Alkohol (P., *B.* **34**, 1137).

Diacetyl-5-Chlor-2,4-Diaminotoluol (vgl. S. 397—398) $C_{11}H_{13}O_2N_2Cl = C_6H_2(CH_3)Cl(NH.CO.CH_3)_2$. Prismen (aus Essigsäure oder Pyridin). Schmelzp.: über 260°. Schwer löslich in Methylalkohol (Mor., *Soc.* **81**, 95).

2,2'-Dimethyl-5,5'-Diaminodiphenylharnstoff $C_{15}H_{18}ON_4 = CO[NH.C_6H_3(NH_2).CH_3]_2$. *B.* Durch Reduction des entsprechenden Dinitroharnstoffs (Vittenet, *Bl.* [3] **21**, 662). — Mikroskopische Nadeln (aus sehr viel Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen. Unlöslich in Wasser, Benzol und Aether.

4,4'-Dimethyl-3-Amino-Diphenylharnstoff $C_{15}H_{17}ON_3 = (CH_3)^4C_6H_3(NH_2)^3.NH.CO.NH.C_6H_4(CH_3)^4$. *B.* Bei der Reduction des 4,4'-Dimethyl-3,3'-Diamino-Diphenylharnstoffs (V., *Bl.* [3] **21**, 664). — $C_{15}H_{17}ON_3.HCl$. Gelblichweisse Nädelchen aus Wasser, die unter Zersetzung schmelzen.

***Toluylendiharnstoff** $C_9H_{12}O_2N_4 = CH_3.C_6H_3(NH.CO.NH_2)_2$ (*S. 603*). Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 252° (unter Zersetzung) (Snape, *P. Ch. S.*, Nr. 191).

***Diphenyl-Toluylendiharnstoff** $C_{21}H_{20}O_2N_4 = CH_3.C_6H_3(NH.CO.NH.C_6H_5)_2$ (*S. 603, Z. 18 v. u.*). *B.* Aus Toluylendicarbonimid (Hptw. Bd. IV, S. 603) und Anilin in Aether (Sn., *P. Ch. S.*, Nr. 191). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 261° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Alkohol.

p-Methylnitrosaminotolylphenylthioharnstoff $C_{15}H_{16}ON_4S$ =

$H_3C\cdot\langle\quad\rangle\cdot N(CH_3).NO$ (Benzolring; am Ring: $NH.CS.NH.C_6H_5$). *B.* Bildet sich bei mehrtägigem Stehen der alkoholischen Lösung des N-Nitrosoderivats vom 2-Amino-4-Methylaminotoluol (S. 398) und Phenylsenföl (P., O., *B.* **31**, 2929). — Schmelzp.: 158°. Löslich in Chloroform, unlöslich in Aether.

***m-Toluylendithiodiharnstoff** $C_9H_{12}N_4S_2 = CH_3.C_6H_3(NH.CS.NH_2)_2$ (*S. 603, Z. 3 v. u.*). Beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelnatrium auf 220—230° entsteht ein brauner Schwefelfarbstoff (Kalle & Co., D.R.P. 139429; *C.* **1903** I, 904).

***Aminotolyloxamidsäure** $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3.C_6H_3(NH_2).NH.CO.CO_2H$ (*S. 604*). Verwendung zur Darstellung von Polyazofarbstoffen: Farbwerk Friedrichsfeld, D.R.P. 94635; *C.* **1898** I, 358; D.R.P. 99126; *C.* **1899** I, 156.

S. 605, Z. 8 v. o. statt: „(α-)7-Oxamido ..." lies: „(α-)2-Oxamido ...".

***Toluylenoxamid** $C_9H_8O_2N_2 = CH_3.C_6H_3{<}^{NH}_{NH}{>}C_2O_2$ (*S. 605, Z. 14 v. u.*). Beim Erhitzen mit m-Toluylendiamin und Polysulfiden auf 300° entsteht ein brauner Schwefelfarbstoff (Geigy & Co., D.R.P. 125586; *C.* **1901** II, 1242).

Tetratoluylendiaminooktaspartid $C_{32}H_{26}O_{17}N_8.4C_7H_{10}N_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3 g Oktaspartid (Spl. Bd. I, S. 667) und 6 g m-Toluylendiamin auf 200° (Schiff, Betti, *G.* **30** I, 18). — Gelbbraunes amorphes Pulver. Schwer löslich in Essigsäure und Kalilauge. Zersetzt sich über 250°. Kupfersalze: Sch., B.

N⁴-Benzolsulfonyl-2,4-Diaminotoluol $C_{13}H_{14}O_2N_2S = (CH_3)^1(NH_2)^2C_6H_3(NH.SO_2.C_6H_5)^4$. *B.* Aus 2-Nitro-Benzolsulfonyl-p-toluidin durch Reduction (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 135016; *C.* **1902** II, 1165). — Schmelzp.: 138°.

N⁴-p-Chlorbenzolsulfonyl-2,4-Diaminotoluol $C_{13}H_{13}O_2N_2ClS = (CH_3)^1(NH_2)^2C_6H_3(NH.SO_2.C_6H_4Cl)^4$. Schmelzp.: 121° (A.-G. f. A., D.R.P. 135016; *C.* **1902** II, 1165).

N⁴-2-Chlor-5-nitrobenzolsulfonyl-2-Dimethylamino-4-Aminotoluol $C_{15}H_{16}O_4N_3ClS = (CH_3)^1[N(CH_3)_2]^2C_6H_3[NH.SO_2.C_6H_3Cl(NO_2)]^4$. *B.* Aus 2-Dimethylamino-4-Aminotoluol (S. 398) und 2-Chlor-5-Nitrobenzolsulfochlorid (A.-G. f. A., D.R.P. 135016; *C.* **1902** II, 1165). — Schmelzp.: 144°.

N⁴-p-Toluolsulfonyl-2,4-Diaminotoluol $C_{14}H_{16}O_2N_2S = (CH_3)^1(NH_2)^2C_6H_3(NH.SO_2.C_6H_4.CH_3)^4$. *B.* Aus dem 2-Nitro-p-Toluolsulfonyl-p-toluidin durch Zinkstaub und Salzsäure (A.-G. f. A., D.R.P. 135016; *C.* **1902** II, 1165). — Krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 160°. Löslich in verdünnter Natronlauge und Mineralsäuren. Fällbar durch

Essigsäure bezw. Natriumacetat. Verwendung zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe für Wolle: A.-G. f. A.

N⁴-p-Toluolsulfonyl-2-Dimethylamino-4-Aminotoluol $C_{16}H_{20}O_2N_2S = (CH_3)^1[N(CH_3)_2]^2C_6H_3(NH.SO_2.C_6H_4.CH_3)^4$. *B.* Aus 2-Dimethylamino-4-Aminotoluol (S. 398) und p-Toluolsulfochlorid (A.-G. f. A., D.R.P. 135016; *C.* **1902** II, 1165). — Schmelzp.: 124°. Verwendung zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe für Wolle: A.-G. f. A.

Dibenzoyl-5-Chlor-2,4-Toluylendiamin $C_{21}H_{17}O_2N_2Cl = C_6H_2(CH_3)Cl(NH.CO.C_6H_5)_2$. *B.* Aus 5-Chlor-2,4-Diaminotoluol (S. 397—398) durch Benzoylchlorid + Alkali (MORGAN, *Soc.* **81**, 96). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 205°.

***Monophtalyl-2,4-Toluylendiamin** $C_{15}H_{12}O_2N_2$ (*S. 606, Z. 28 v. u.*). Constitution:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C{:}N.C_6H_3(NH_2)(CH_3)\\ \quad>O\\ CO\end{array}\right.$$

? (GEIGY & Co., D.R.P. 126964; *C.* **1902** I, 152). — *B.* Aus Phtalyl-o-Nitro-p-toluid durch Reduction (G.). — Ist diazotirbar. Mit Alkalipolysulfiden entsteht ein orangebrauner Schwefelfarbstoff (vgl. auch: G. & Co., D.R.P. 128659; *C.* **1902** I, 610). Ueberführung in einen Acridinfarbstoff: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 141356; *C.* **1903** I, 1284.

***Diphtalyltoluylendiamin** $C_{23}H_{14}O_4N_2$ (*S. 606, Z. 20 v. u.*). Constitution:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C{:}N.C_6H_3(CH_3).N{:}C\\ \quad>O \qquad\qquad O<\\ CO \qquad\qquad\quad CO\end{array}\right\rangle C_6H_4$$

?. *B.* Aus der Monophtalylverbindung (s. o.) und Phtalsäureanhydrid (G. & Co., D.R.P. 126964; *C.* **1902** I, 152). — Giebt mit Alkalipolysulfid einen Schwefelfarbstoff.

***Toluylendiaminsulfonsäure** $C_7H_{10}O_3N_2S = CH_3.C_6H_2(NH_2)_2.SO_3H$ (*S. 607*). *Die im Hptw. Bd. IV, S. 607 sub a und sub b aufgeführten Säuren sind vielleicht identisch.*

a) *2,4-Diaminotoluolsulfonsäure(5) (*S. 607, Z. 3—9 v. o.*). Verwendung für Azofarbstoffe: OEHLER, D.R.P. 51662; *Frdl.* **II**, 369.

d) 2,4-Diaminotoluolsulfonsäure(6). *B.* Durch Reduction der entsprechenden Dinitrosäure (OE., D.R.P. 51662; *Frdl.* **II**, 369). — Prismen aus Wasser. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Aminotolyloxamidsäure-Sulfonsäure $C_9H_{10}O_6N_2S = (CH_3)^1C_6H_2(SO_3H)^{5(?)}(NH_2)(NH.CO.CO_2H)$. *B.* Aus der durch Sulfiren von m-Toluylendiaminsulfat erhältlichen m-Toluylendiaminsulfonsäure (s. oben sub a) durch Erhitzen mit Oxalsäure in wässeriger Lösung (SCHOLLKOPF, HARTFORD & HANNA, D.R.P. 121746; *C.* **1901** II, 70). — Sehr wenig löslich in Wasser. Liefert eine bei gewöhnlicher Temperatur beständige Diazoverbindung, welche sehr wenig löslich ist und mit R-Salz eine Combination giebt, die Wolle scharlachroth färbt. — Calciumsalz: in Wasser sehr wenig löslich.

Anhydroformaldehyd-m-Toluylendiamin $C_8H_{10}N_2 = (CH_3)(NH_2)C_6H_3.N{:}CH_2$. *B.* Aus m-Toluylendiamin und Formaldehyd in neutraler, wässeriger oder alkoholischer Lösung (ULLMANN, NÄF, *B.* **33**, 913; D.R.P. 130943; *C.* **1902** I, 1184). — Schwach gefärbtes Pulver, das unscharf zwischen 150—180° schmilzt. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Benzol, sehr leicht löslich in Chloroform und verdünnten Säuren. Durch Erwärmen der sauren wässerigen Lösung entsteht ein Acridinfarbstoff (Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 136617; *C.* **1902** II, 1352). Beim Erhitzen mit β-Naphtol und Natriumacetat auf 160° bis 180° entsteht 2′-Methyl-3′-Amino-Dihydrophenonaphtacridin, neben sehr geringen Mengen eines in Alkohol schwer löslichen Körpers vom Schmelzp.: 210° (U., N.).

Monobenzyliden-m-Toluylendiamin $C_{14}H_{14}N_2 = (NH_2)(CH_3)C_6H_3.N{:}CH.C_6H_5$. *B.* Durch Schütteln von in Wasser suspendirtem m-Toluylendiamin mit der äquimolekularen Menge Benzaldehyd (R. MEYER, GROSS, *B.* **32**, 2358). — Hellgelbe Tafeln aus Aether. Schmelzp.: 90—91°. Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwerer in Ligroïn, unlöslich in Petroleumäther. Geht beim Digeriren mit salzsaurem Toluylendiamin in Phenyltetraminoditolylban über.

***Toluylenblau** $C_{15}H_{18}N_4.HCl + H_2O$ =

N
CH_3
$+ H_2O$
$(CH_3)_2N{:}$
H_2N
NH_2
Cl

(*S.* 608). {*B.* ..... (WITT, *B.* **12**, 933}; D.R.P. 72; *Frdl.* **I**, 274).

***Toluylenroth** $C_{15}H_{16}N_4$ =

N
CH_3
$(CH_3)_2N$
NH_2
N

(*S.* ?80). {*B.* ...... (WITT, *B.* **12**, 937}; D.R.P. 15272; 274). — Beim Erhitzen mit Wasser auf 140—160° ein Azinfarbstoff, welcher in verdünnten kaustischen mit reingelber Farbe löslich ist und beim Ver-

schmelzen mit Schwefel und Schwefelnatrium einen braunvioletten Baumwollfarbstoff liefert (Cassella & Co., D.R.P. 126175; *C.* **1901** II, 1107).

Methylnitrat $C_{16}H_{19}O_3N_5 = C_{15}H_{16}N_4.CH_3.NO_3$. Dunkelgrüne Blättchen. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol (Ullmann, Wenner, *A.* **327**, 122).

Aethylnitrat $C_{17}H_{21}O_3N_5$ (U., W.).

3) * ***2,5-Diaminotoluol, p-Toluylendiamin*** $CH_3.C_6H_3(NH_2)_2$ (*S. 608–610*). Durch Einwirkung von Natriumthiosulfat + Chromsäuregemisch entsteht eine Toluylendiamindithiosulfonsäure (Clayton Anil. Co., D.R.P. 128916; *C.* **1902** I, 689). Liefert durch Condensation mit Diacetbernsteinsäureester (Spl. Bd. I, S. 417–418) je nach den Bedingungen entweder p-Toluylen-Bis-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester (S. 78) oder m-Amino-o-tolyl-2,5-Dimethylpyrrol-3,4-Dicarbonsäureester (S. 77) (Bülow, List, *B.* **35**, 683).

Monochlortoluylendiamin $C_7H_9N_2Cl$. *B.* In Form seines Chlorhydrats beim Sättigen einer Alkohol-, Aether- oder Eisessig-Lösung von N-Nitroso-o-Tolylglycin mit kaltem trockenem HCl-Gas (Vorländer, Schrödter, *B.* **34**, 1651). — Weisse Krystallschuppen, an der Luft sich violett färbend. Schmelzp.: 146°. Reducirt in alkoholischer oder wässeriger Lösung ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Wird von $FeCl_3$, Chlorwasser, Chlorsäure u. s. w. grün gefärbt. Giebt in salzsaurer Lösung mit H_2S und $FeCl_3$ die Lauth'sche Reaction. Liefert beim Erwärmen mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ ein Chlortoluchinon (Spl. Bd. III, S. 266). — $C_7H_9N_2Cl.2HCl$. In Wasser leicht lösliche Krystalle. — $C_7H_9N_2Cl.H_2SO_4$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser.

2-Amino-5-p-Oxyanilinotoluol, 4-Amino-3-Methyl-4'-Oxydiphenylamin $C_{13}H_{14}ON_2 = HO.C_6H_4.NH.C_6H_3(NH_2).CH_3$. *B.* Man oxydirt p-Aminophenol (Spl. Bd. II, S. 397) zusammen mit o-Toluidin in saurer Lösung und reducirt das so entstandene Indophenol mit Schwefelnatrium (Cassella & Co., D.R.P. 139204; *C.* **1903** I, 608). — Grauweisse Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 160°. In Säuren und Alkalien leicht löslich.

2-Amino-5-p-Phenetidinotoluol, 4-Amino-3-Methyl-4'-Aethoxydiphenylamin $C_{15}H_{18}ON_2 = C_2H_5O.C_6H_4.NH.C_6H_3(NH_2).CH_3$. *B.* Beim Behandeln von o-Toluolazophenetol (Hptw. Bd. IV, S. 1413) mit salzsaurer $SnCl_2$-Lösung (Jacobson, *A.* **287**, 163; D.R.P. 75292; *Frdl.* **III**, 37). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 82°. — $C_{15}H_{18}ON_2.HCl$. Blättchen.

2-p-Phenetidino-5-Aminotoluol, 4-Amino-2-Methyl-4'-Aethoxydiphenylamin $C_{15}H_{18}ON_2 = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.C_6H_3(NH_2)(CH_3)$. *B.* Bei der Reduction von m-Toluolazophenoläthyläther (Hptw. Bd. IV, S. 1413, Z. 20 v. o.) mit $SnCl_2$ + HCl und Alkohol (J., *A.* **287**, 173). — Nadeln. Schmelzp.: 92–93°. Sehr wenig löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. — $C_{15}H_{18}ON_2.HCl$. Blättchen. Aeusserst schwer löslich in kaltem Wasser.

2-Aethylamino-5-p-Oxyanilinotoluol $C_{15}H_{18}ON_2 = HO.C_6H_4.NH.C_6H_3(NH.C_2H_5).CH_3$. *B.* Man reducirt das Product der gemeinsamen Oxydation von Aethyl-o-Toluidin (Spl. Bd. II, S. 248) und p-Aminophenol (Spl. Bd. II, S. 397) (C. & Co., D.R.P. 133481; *C.* **1902** II, 555). — Schmelzp.: 105°.

2-Amino-5-o-Toluidinotoluol, 4-Amino-2',3-Dimethyldiphenylamin $C_{14}H_{16}N_2 = CH_3.C_6H_4.NH.C_6H_3(CH_3).NH_2$. *B.* Durch Reduction von 2,3'-Dimethyl-4'-Nitrosodiphenylhydroxylamin (Spl. Bd. II, S. 262) mit Zinkstaub und Wasser (Bamberger, Büsdorf, Sand, *B.* **31**, 1518). — Prismen. Schmelzp.: 63–64°. Sehr luftempfindlich, falls nicht völlig rein und trocken. Nitrit ruft in der Lösung eine intensive, bald zu Gelb verblassende Röthung hervor. $FeCl_3$ färbt zuerst granatroth und scheidet dann einen Brei grüner Flocken aus; durch Erwärmen erhält man eine klare gelbe, intensiv nach Chinon riechende Flüssigkeit. In verdünnter Lösung entsteht durch $FeCl_3$ nur eine violettrothe Färbung, die beim Erwärmen in Gelb umschlägt. Chlorkalk liefert eine siegelrothe, durch Säuren gelb werdende Fällung. — Hydrochlorid und Sulfat. In kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle.

4-Amino-2',3-Dimethyl-4'-Aethoxydiphenylamin $C_{16}H_{20}ON_2 = C_2H_5.O.C_6H_3(CH_3).NH.C_6H_3(CH_3).NH_2$. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von o-Toluolazo-m-Kresoläthyläther (Hptw. Bd. IV, S. 1422, Z. 19 v. o.) mit $SnCl_2$ + HCl (J., *A.* **287**, 204). — Blättchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 86°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. — $(C_{16}H_{20}ON_2)_2H_2SO_4$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol).

4-Amino-2,2'-Dimethyl-4'-Aethoxydiphenylamin $C_{16}H_{20}ON_2 = C_2H_5.O.C_6H_3(CH_3).NH.C_6H_3(CH_3).NH_2$. *B.* Durch Reduction von m-Toluolazo-m-Kresoläthyläther (Hptw. Bd. IV, S. 1422) mit $SnCl_2$ + HCl (J., *A.* **287**, 207). — Prismen (aus ligroïnhaltigem Benzol). Schmelzp.: 95–96°. Sehr wenig löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether.

Thioharnstoff aus 4-Amino-3,3′-Dimethyl-4′-Aethoxydiphenylamin (vgl. S. 404) $C_{33}H_{38}O_2N_4S = (C_2H_5O.C_7H_6.NH.C_7H_6.NH)_2CS$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt: 179—180° (J., *A.* **287**, 194). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether.

Phtalyl-p-Toluylendiamin $C_{15}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4\langle$ C——N·C_6H_3(CH$_3$)·NH$_2$ >O CO $\rangle$?. *B.* Aus Phtalyl-5-Nitro-o-toluid durch Reduction (Geigy & Co., D.R.P. 126964; *Frdl.* **VI**, 757). — Farblos. Schmelzp.: 168°.

2-Benzalamino-5-p-Phenetidinotoluol $C_2H_5.O.C_6H_4.NH\langle C_6H_3(CH_3)\rangle .N:CH.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. III, S. 32, Z. 22 v. o.*

Dibenzylidenderivat des Aethylen-bis-Toluylendiamins (vgl. S. 404) $C_{30}H_{30}N_4 = [C_6H_5.CH:N\langle C_6H_3(CH_3)\rangle .NH.CH_2-]_2$. Gelbe Tafeln. Schmelzp.: 175—176°. Schwer löslich in Alkohol (Francis, *Soc*, **71**, 426).

2-Salicylidenamino-5-p-Phenetidinotoluol $C_2H_5.O.C_6H_4.NH.C_6H_3(CH_3).N:CH.C_6H_4.OH$ *s. Hptw. Bd. III, S. 73, Z. 4 v. u. und Berichtigung dazu im Spl. Bd. III, S. 53.*

2-Salicylidenamino-5-o-Toluidinotoluol (vgl. S. 403) $C_{21}H_{20}ON_2 = CH_3.C_6H_4.NH.C_6H_3(CH_3).N:CH.C_6H_4.OH$. Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 112°. Sehr leicht löslich in Benzol, Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Ligroïn (Bamberger, Büsdorf, Sand, *B.* **31**, 1519). — Setzt sich beim Kochen mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung in Salicylaldehydphenylhydrazon und 2-Amino-5-o-Toluidinotoluol um.

4) ****2,6-Diaminotoluol*** $CH_3.C_6H_3(NH_2)_2$ (*S. 610*). ***2,6-Diaminotoluolsulfonsäure(4)** $C_7H_{10}O_3N_2S = CH_3.C_6H_2(NH_2)_2.SO_3H$ (*S. 610, Z. 27 v. u.*). Verwendung für Azofarbstoffe: Oehler, D.R.P. 51662; *Frdl.* **II**, 369; D.R.P. 65863, 70147; *Frdl.* **III**, 740, 741; D.R.P. 83043, 86940; *Frdl.* **IV**, 992—993; D.R.P. 109424; *C.* **1900** II, 297; D.R.P. 127447; *C.* **1902** I, 152; Dahl & Co., D.R.P. 139127; *C.* **1903** I, 797.

m-Amino-o-tolyloxamidsäure-Sulfonsäure $C_9H_{10}O_6N_2S = (CH_3)^1C_6H_2(NH_2)^2(SO_3H)^4(NH.CO.CO_2H)^6$. *B.* Aus der 2,6-Diaminotoluolsulfonsäure(4) (s. o.) durch Erhitzen mit Oxalsäure in wässeriger Lösung (Schoellkopf, Hartford & Hanna, D.R.P. 121746; *C.* **1901** II, 70). — Sehr wenig löslich in Wasser. Die in Wasser sehr wenig lösliche Diazoverbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig, ihre Combination mit R-Salz färbt Wolle orange. — Calciumsalz. Leicht löslich in Wasser.

5) ****3,4-Diaminotoluol, o-Toluylendiamin*** $CH_3.C_6H_3(NH_2)_2$ (*S. 610—625*). *B.* Durch mehrstündiges Erwärmen des m-Nitro-p-Aminobenzylalkohols bezw. seines Anhydrids mit Sn + conc. Salzsäure (J. Meyer, Rohmer, *B.* **33**, 254). — Beim Erhitzen mit Acetessigester entsteht Methyl-Amino-α-Oxylepidin. Condensirt sich mit Oxalsäurediäthylester zu Dioxytoluchinoxalin (R. Meyer, *B.* **30**, 768). Liefert mit 1 Mol. Diacetbernsteinsäureester in Eisessig Aminotolyl-2,5-Dimethylpyrroldicarbonsäure, mit 2 Mol. desselben Esters o-Toluylen-Bis-2,5-dimethylpyrrol-3,4-Dicarbonsäure (Bülow, List, *B.* **35**, 185). Beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit o-Aminobenzamid auf 100° entsteht Aminophenyl-Tolimidazol und beim Erhitzen mit Ameisensäureester Tolimidazol.

S. 611, Z. 7 v. o. statt: „Isatylentoluchinoxalin" lies: „Toluindophenazin".

***3-Amino-4-Methylaminotoluol** $C_8H_{12}N_2 = (CH_3)^1C_6H_3(NH_2)^3(NH.CH_3)^4$ (*S. 611, Z. 25 v. o.*). Kp_{733}: 260° (Pinnow, *B.* **30**, 3121).

3-Amino-4-Methylamino-5-Nitrotoluol $C_8H_{11}O_2N_3 = CH_3.C_6H_2(NO_2)(NH_2).NH.CH_3$. *B.* Aus 3,5-Dinitro-Methyl-p-toluidin durch H_2S und NH_3 in Alkohol (P., *J. pr.* [2] **63**, 360). — Blaurothe, grünglänzende, rechteckige Tafeln und Säulen aus Benzol. Schmelzp.: 131,5—132,5°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Petroleumäther, löslich in Aether.

***3-Amino-4-Dimethylaminotoluol** $C_9H_{14}N_2 = (CH_3)^1C_6H_3(NH_2)^3[N(CH_3)_2]^4$ (*S. 611, Z. 29 v. u.*). *B.* Aus m-Nitro-Dimethyl-p-toluidin durch Zinn und Salzsäure in Gegenwart von etwas Graphit unter Steigerung der Temperatur von 17° auf 72° (P., *J. pr.* [2] **63**, 354).

3,4-Bismethylaminotoluol $C_9H_{14}N_2 = (CH_3)^1C_6H_3(NH.CH_3)_2^{3,4}$. *B.* Durch Kochen des N,N′-Dimethyl-Dihydro-m-tolimidazolols oder des N-Methyl-m-Tolimidazol-N′-Jodmethylats mit Natronlauge und Uebertreiben der entstandenen Base mit überhitztem Dampf (O. Fischer, Rigaud, *B.* **35**, 1268). — Oel. Kp_{746}: 259—260°. Färbt sich mit

3-Chlormethylat mit $KMnO_4$ [neben N,N'-Dimethylbenzimidazoloncarbonsäure(5)] (P., Sämann, *B.* **32**, 2184). Aus dem 1,3,5-Trimethyl-Dihydrobenzimidazolol durch Oxydation mit $KMnO_4$ oder durch Destillation (O. F., R., *B.* **35**, 1263). — Nadeln (aus Wasser oder Ligroïn). Schmelzp.: 106° (O. F., R.); 103—104° (P., S.). Schwer löslich in Wasser und kaltem Ligroïn, sonst leicht löslich.

***2,2'-Diamino-4,4'-Dimethyldiphenylharnstoff** $C_{15}H_{18}ON_4 = CO[NH^1.C_6H_3(NH_2)^2(CH_3)^4]_2$ (*S. 614, Z. 19 v. u.*). *B.* Durch Reduction des entsprechenden Dinitroharnstoffs (Vittenet, *Bl.* [3] **21**, 661). — Nadeln aus Alkohol, die beim Erhitzen sublimiren. Unlöslich in Wasser und Benzol, schwer löslich in siedendem Alkohol.

*Toluylendiamin und Acetessigester (*S. 615*). Der ***„Aethenyltoluylendiaminessigester"** (*S. 615, Z. 29 v. o.*) ist nach Hinsberg, Koller (*B.* **29**, 1497) zu formuliren: $CH_3.C_6H_3(NH_2).N:C(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$ bezw. $CH_3.C_6H_3(NH_2).NH.C(CH_3):CH.CO_2.C_2H_5$.

***Glyoxyltoluylendiamin** (*S. 615, Z. 17—13 v. u.) ist hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. IV, S. 891, Z. 10 v. o.*

Krokontoluylendiamin $(OH)_2C_5O\!<\!{N \atop N}\!>\!C_6H_3.CH_3$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1005.*

o-Toluylendiaminderivat der Cantharidinsäure $C_{10}H_{14}O_5$ *s. Hptw. Bd. III, S. 623.*

Dioxydimethylglutarsäurederivat des Toluylendiamins $C_{14}H_{16}O_3N_2 = HO_2C.CH_2.C(CH_3)_2.C:N.C_6H_3.CH_3$ (CO—NH, ringförmig). *B.* Durch Condensation von α,α-Dioxy-β,β-Dimethylglutarsäure mit o-Toluylendiamin (Perkin, Thorpe, *Soc.* **79**, 757). — Krystalle aus Wasser.

3-Amino-4-o-Aminobenzoylaminotoluol $C_{14}H_{15}ON_3 = NH_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_3(NH_2).CH_3$. *B.* Durch Reduction von o-Nitrobenzoësäure-m-Nitro-p-Toluid (Spl. Bd. II, S. 771) mit Sn + HCl, neben 2-o-Aminophenyl-5 oder 6-Methyl-Benzimidazol und 2,3-Endooxy-2-o-Aminophenyl-5 oder 6-Methyl-Benzimidazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1183) (v. Niementowski, *B.* **32**, 1467). — Viereckige Plättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 137°. Geht bei höherer Temperatur in 2-o-Aminophenyl-Methyl-Benzimidazol über. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Aceton, ziemlich löslich in heissem Alkohol und Benzol, sehr wenig in Aether, Ligroïn und Wasser. Wird von conc. Salzsäure bei 180° zum kleinen Theil in o-Toluylendiamin, Anilin und CO_2 zerlegt, hauptsächlich aber in Aminophenyl-Methyl-Benzimidazol übergeführt.

rac.-Usninsäuretoluylendiamin $C_{25}H_{24}O_6N_2 = C_{18}H_{15}O_6.NH.C_6H_3(CH_3).NH_2$. *B.* Die berechneten Mengen Usninsäure (Spl. Bd. II, S. 1203) und Toluylendiamin werden in Benzollösung gekocht (Widman, *A.* **310**, 264). — Kleine undeutliche Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 217° (unter Zersetzung).

*Aldehydderivate (*S. 619—620*).

S. 619, Z. 24 v. u. Die Structurformel muss lauten: $HO_2C.C_6H_3\!<\!{N(CH_2.C_6H_5) \atop N}\!>\!C.C_6H_5$.

Benzalverbindung des N,N'-Dimethyl-o-Toluylendiamins $C_{16}H_{18}N_2 = (CH_3)C_6H_3\!<\!{N(CH_3) \atop N(CH_3)}\!>\!CH.C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Benzaldehyd auf 3,4-Bismethylaminotoluol (S. 405) (O. Fischer, Rigaud, *B.* **35**, 1264). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 88°. Wird durch verdünnte Mineralsäure in die Componenten zerlegt.

o-Oxybenzal-N,N'-Dimethyl-o-Toluylendiamin $C_{16}H_{18}ON_2 = (CH_3)C_6H_3\!<\!{N(CH_3) \atop N(CH_3)}\!>\!CH.C_6H_4.OH$. *B.* Analog der Benzalverbindung (s. o.) (O. F., R., *B.* **35**, 1264). — Gelbe Würfel (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 185°.

S. 620, Z. 21 v. u. hinter Fischer schalte ein: „B. **26**, *202".*

S. 620, Z. 19 v. u. Die Structurformel muss lauten: „$CH_3.C_6H_3\!<\!{N \atop N}\!>\!C.C_6H_4.O.CH_3$" (am N: $CH_2.C_6H_4.O.CH_3$).

S. 621, Z. 14 v. o. Die Structurformel muss lauten: $H_3C.C_6H_3\!<\!{N \atop N[C_6H_4.N(CH_3)_2].C(OH).C_6H_5}\!\!\!>\!C.C_6H_5$.

S. 621, Z. 19 v. o. statt: „$C_{24}H_{19}NO_2$" *lies:* „$C_{24}H_{18}N_2O$".

***Methylpiasthiol** $C_7H_6N_2S = CH_3.C_6H_3\!<\!{N \atop N}\!>\!S$ (*S. 624*). [*B.* .... (Hinsberg ....]; Bayer & Co., D.R.P. 49191; *Frdl.* II, 534).

6) ****3,5-Diaminotoluol*** $CH_3.C_6H_3(NH_2)_2$ (*S. 625*). *B.* Bei Reduction von 2,4-Dibrom-3,5-Dinitrotoluol mit Zinn und Salzsäure (Davis, *Soc.* **81**, 873). — Syrupartige

[illegible] Weisse Nadeln. Schmelz- [illegible] in Wasser.

[illegible] (S. 625). Schmelz- [illegible]

[illegible] $= C_7H_8N_2(C_7H_6O)_2$. Hemi- [illegible] (Davis, Soc. 81, 874).

[illegible] $C_6H_3Cl(NH_2)_2^{3,5}(CH_3$. [illegible] Eisen und Essigsäure (Bad. [illegible] — Weisse Nädelchen (aus Wasser). [illegible] Wasser und in Alkalien. Wässeriges Eisen- [illegible] in Blau übergeht.

[illegible] **2-Nitro-3-Amino-** [illegible] **Methylaminotoluol** $C_8H_{11}O_2N_3$ = [illegible] (Spl. Bd. II, S. 265) [illegible] ($J. pr.$ [2] 62, 516). [illegible] Schmelzp.: 127° [illegible]

[illegible] **Benzylidendiisonitramin** [illegible] aus Methylbenzylketon (Spl. [illegible] durch Behandlung mit [illegible] Zwischenproducts [illegible] Calcium-, Baryum-, [illegible] — Das freie Diisonitramin wird [illegible] (Spl. Bd. III, S. 29) reducirt. [illegible] farblose (α)-Ester [illegible] Sehr wenig löslich in Wasser und [illegible]

[illegible] Aus dem Silbersalze durch [illegible] Schmelzp.: 152°. [illegible] Wird durch Natrium- [illegible]

[illegible] Schmelzp.: 133° (W. T., [illegible]

[illegible] (S. 625—639). [illegible] Einwirkung von [illegible] 1901 II, 327. [illegible] Oxazinfarbstoffe, [illegible] C. [illegible] $C_6H_4.NH_2$ [illegible]

[illegible] $NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ [illegible] von Form- [illegible] B. [illegible] Leicht [illegible] 60°, Schwefel- [illegible]

[illegible] $= NO_2\cdot C_6H_4\cdot NH$. [illegible] neben [illegible] Aceton). [illegible] in Alkohol, [illegible] nur zum [illegible]

[illegible] (S. 628). [illegible] des [illegible] Säuren [illegible] Blättchen. [illegible] in Ligroin. [illegible] Hellgelbe

Blättchen. Löslich in heissem, schwer löslich in kaltem, unlöslich in angesäuertem Wasser.

***o-Aminobenzylpyridinchlorid** $C_{12}H_{14}N_2Cl_2 = C_5H_5N(Cl).CH_2.C_6H_4.NH_2.HCl$ (*S. 629, Z. 11 v. o.*). Verwendung zur Darstellung secundärer Disazofarbstoffe: Höchster Farbw., D.R.P. 105202; *C.* **1900** I, 379.

N-o-Aminobenzyldihydroisoindol $C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>N.CH_2.C_6H_4.NH_2$ *s. S. 140.*

o-Formylaminobenzylamin $C_8H_{10}ON_2 = CHO.NH.C_6H_4.CH_2.NH_2$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von 15 g o-Nitrobenzylamin-Chlorhydrat mit 7 g Natriumformiat und 25 ccm 10%iger Ameisensäure, Erhitzen des Products im CO_2-Strome auf 140° und Auskochen des Rückstandes mit Alkohol (GABRIEL, *B.* **36**, 807).

1¹-p-Nitranilino-2-Acetamino-5-Nitrotoluol $C_{15}H_{14}O_5N_4 = NO_2.C_6H_4.NH.CH_2.C_6H_3(NO_2)(NH.CO.CH_3)$. *B.* Durch Kochen des 1¹-Nitranilino-2-Amino-5-Nitrotoluols (S. 408) mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von wenig conc. Schwefelsäure (J. MEYER, STILLICH, *B.* **35**, 741). — Gelbe Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). Schmelzp.: 241—242° (unter Zersetzung).

Diacetylderivat des 1¹-p-Nitranilino-2-Amino-5-Nitrotoluols $C_{17}H_{16}O_6N_4 = C_{13}H_{10}O_4N_4(C_2H_3O)_2$. *B.* Durch Kochen der Base (S. 408) mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid (J. M., ST., *B.* **35**, 741). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 210° bis 211°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol und Chloroform.

Diacetylderivat des 1¹-p-Nitranilino-2-Methylamino-5-Nitrotoluols (vgl. S. 408) $C_{18}H_{18}O_6N_4 = C_{14}H_{12}O_4N_4(C_2H_3O)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 216—218°. Löslich in kaltem Chloroform, Eisessig, Alkohol und Benzol, unlöslich in Aether und Ligroïn (J. M., ST., *B.* **35**, 743).

1¹-Piperidino-2-Acetaminotoluol, N-o-Acetaminobenzylpiperidin (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 624, Z. 8 v. o.) $C_{14}H_{20}ON_2 = CH_3.CO.NH.C_6H_4.CH_2.NC_5H_{10}$. Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 76°. Schwer löslich in Wasser, sonst leicht löslich. Liefert mit Phosgen o-Acetaminobenzylchlorid und Bispentamethylenharnstoff (KÜHN, *B.* **33**, 2901).

S. 631, Z. 21 v. o. streiche: „(180—190°?)".

S. 632, Z. 22 v. u. statt: „**p-Phenylketo ....**" *lies:* „**p-Aethoxyphenylketo ....**".
S. 633, Z. 11 v. o. statt: „26" *lies:* „27".

*„**o-Methoxyphenylthiotetrahydrochinazolin**", **3-o-Methoxyphenyl-3,4-Dihydro-Thiochinazolon(2)** $C_{15}H_{14}ON_2S$ = (*S. 634*). Geht durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in ein Thiazolderivat $C_{14}H_{10}N_2S$ über (BUSCH, BIRK, *J. pr.* [2] **55**, 370).

NH — CS — $N.C_6H_4.O.CH_3$ — CH_2

***Tetrahydrochinazolin** $C_8H_{10}N_2 = C_6H_4<{CH_2.NH \atop NH.CH_2}$ (*S. 636*). *B.* Durch Reduction von 3,4-Dihydrochinazolin mit Natriumamalgam (GABRIEL, *B.* **36**, 811). — Nädelchen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 76°. — *$C_8H_{10}N_2.HCl$. Schmelzp.: 193—195°. — Hydrat $C_8H_{10}N_2 + H_2O$. Rhomben (aus wenig Wasser). Schmelzp.: 49—51°. Wird beim Umlösen aus Petroleumäther wasserfrei.

S. 636, Z. 17 v. o. die Structurformel muss lauten: „$C_6H_4<{NH.CH_2 \atop CH_2.N.C_6H_5}$".

***3-N-Phenyltetrahydrochinazolin** $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_4<{NH.CH_2 \atop CH_2.N.C_6H_5}$ (*S. 636*). *B.* Bei der Reduction des 3-N-Phenylchinazolons(4) (neben 3-N-Phenyldihydrochinazolin) mit Zinn und Salzsäure (KULISCH, *C.* **1899** I, 847).

S. 637, Z. 5 v. o. statt: „179°" *lies:* „129°".

2-Methyl-3-Phenyltetrahydrochinazolin *s. Hptw. Bd. IV, S. 853, Z. 10 v. u.*

S. 637, Z. 19 v. u. statt: „*J. pr.* **51**" *lies:* „*J. pr.* [2] **51**".

9) ***m-Aminobenzylamin** $NH_2.C_6H_4.CH_2.NH_2$ (*S. 639*). **m-Aminobenzylanilin** $C_{13}H_{14}N_2 = NH_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Reduction des m-Nitrobenzylanilins (PURGOTTI, MONTI, *G.* **30** II, 258). — Nadeln. Schmelzp.: 60°. Ziemlich löslich. — Chlorhydrat. Krystalle. Schmelzp.: 161°.

Aethyl-m-Aminobenzylanilin $C_{15}H_{18}N_2 = NH_2.C_6H_4.CH_2.N(C_2H_5).C_6H_5$. *B.* Durch Reduction von m-Nitro-Aethylbenzylanilin mit Zn und conc. Salzsäure (SCHULTZ, BOSCH,

B. **35**, 1254). — Farbloses Oel. Kp.: 261—262°. — $C_{12}H_{18}N_2.2HCl$. Weisse Krystalle (aus Alkohol-Aether). Schmelzp.: 188—190°.

1-Piperidino-3-Acetaminotoluol. **N-m-Acetaminobenzylpiperidin** (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 639, Z. 30 v. o.) $C_{14}H_{20}ON_2$ = $CH_3.CO.NH.C_6H_4.CH_2.NC_5H_{10}$. Nädelchen aus Benzol-Ligroin. Schmelzp.: 95° (König, *B.* **33**, 2903).

10) ***p-Aminobenzylamin*** $NH_2.C_6H_4.CH_2.NH_2$ (*S. 639—640*). Ist glatt diazotirbar. Verwendung für Azofarbstoffe: Bayer & Co., D.R.P. 82626; *Frdl.* **IV**, 813; Höchster Farbw., D.R.P. [illegible]; *Frdl.* **IV**, 819, H. F., D.R.P. 99127; *C.* **1899** I, 398. Verwendung seiner Dialkylderivate $R_2N.CH_2.C_6H_4.NH_2$ für Azofarbstoffe: Cassella & Co., 70678; *Frdl.* **III**, 793.

*„Aminobenzylanilin" $C_{13}H_{14}N_2$ von Strakosch (*S. 640, Z. 1—6 v. u.*) *hat wahrscheinlich eine andere als die von Strakosch angenommene Constitution*; vgl. Bayer & Co., *Frdl.* **II**, 34; Paal, Sprenger, *B.* **30**, 61.

p-Aminobenzylanilin $C_{13}H_{14}N_2$ = $NH_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Reduction von p-Nitrobenzylanilin mittels Eisenfeile und Essigsäure (P., Sp., *B.* **30**, 70). Durch Eintragen von salzsaurem Anilin in eine gekühlte Lösung von Anhydroformaldehydanilin in Anilin (Höchster Farbw., D.R.P. 87934; *Frdl.* **IV**, 66; Cohn, *Ž. Ang.* **1901**, 312). — Schwer krystallisirbar. Schmelzp.: 49—50°. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, kaum löslich in Wasser und verdünnten Mineralsäuren. Zersetzt sich beim Destilliren im Vacuum unter fast quantitativer Abspaltung von Anilin (P., Sp.). Wird von verdünnter Salzsäure in p,p'-Diaminodiphenylmethan umgelagert (H. F.). Giebt beim Erhitzen mit Schwefel Aminobenzenyl-Aminophenylmercaptan (H. F., D.R.P. 75674; *Frdl.* **IV**, 825). Giebt mit Dimethylanilin asymm. Dimethyldiaminodiphenylmethan (H. F., D.R.P. 107718; *C.* **1900** I, 1110). Verwendung zur Verbesserung der aus p-Nitrotoluolsulfonsäure durch Einwirkung von Alkalien entstehenden Farbstoffe: H. F., D.R.P. 122353; *C.* **1901** II, 527. Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung auf Oxyazofarbstoffe, Phtaleïnfarbstoffe, Azinfarbstoffe u. s. w.: H. F., D.R.P. 123613, 130031, 130035; *C.* **1901** II, 878; **1902** I, 900, 982. — $C_{13}H_{14}N_2.2HCl$. Gelbe amorphe Masse. Schwer löslich in heissem Alkohol, leicht in Wasser.

p-Aminobenzylaniline und ähnliche Basen werden als Solidogen A zur Fixirung von Färbungen in den Handel gebracht. Zur Theorie der fixirenden Wirkung siehe: Prud'homme, *C.* **1902** II, 405.

Ueber Aminobenzylamine und analoge Basen vgl. auch B. & Co., D.R.P. 55848, 56988; *Frdl.* **II**, 36—38, 592.

p-Dimethylaminobenzylsulfanilsäure $C_{15}H_{18}O_3N_2S$ = $(SO_3H)C_6H_4.NH.CH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Sulfanilsäure, Formaldehyd und Dimethylanilin (H. F., D.R.P. 116959; *C.* **1901** I, 149). — Weisses Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser. — Natriumsalz. Farblose Kryställchen (aus heissem Wasser). Essigsäure fällt die freie Säure aus, die im Ueberschuss von Essigsäure mit gelber Farbe löslich ist.

p-Aminobenzyl-p-Toluidin $C_{14}H_{16}N_2$ = $CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch Einwirkung von Anilin auf Anhydroformaldehyd-p-Toluidin in Gegenwart von salzsaurem p-Toluidin (H. F., D.R.P. [illegible]; *C.* **1899** II, 550). — Gelbes dickflüssiges, mit Wasserdampf nicht flüchtiges Oel. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Durch Erhitzen mit Schwefel entsteht Dehydrothio-p-Toluidin.

p-Dimethylaminobenzyl-p-Toluidin $C_{16}H_{20}N_2$ = $CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Man mischt 10 kg Dimethylanilin mit 9 kg salzsaurem p-Toluidin und fügt dann 6 kg Anhydroformaldehyd-p-Toluidin hinzu; nach 48 Stunden wird alkalisch gemacht und das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf abgeblasen (C., A. Fischer, *B.* **33**, [illegible]; H. F., D.R.P. [illegible]; *C.* **1900** I, 1120). — Gelbliche Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 108—109°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aether. Löst sich in verdünnten Säuren mit gelbgrüner Farbe, in conc. Säuren farblos. — $C_{16}H_{20}N_2.2HCl$. Nadeln.

p-Diäthylaminobenzyl-p-Toluidin $C_{18}H_{24}N_2$ = $CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 59—60°. Leicht löslich in Aether, Benzol und heissem Alkohol (C., A. F., *B.* **33**, [illegible]; C., *Ž. Ang.* **1901**, 313; H. F., D.R.P. 108064; *C.* **1900** I, 1113).

p-Aminobenzylnaphtylamin $C_{17}H_{16}N_2$ = $C_{10}H_7.NH.CH_2.C_6H_4.NH_2$. a) *α*-Naphtylaminderivat. *B.* Durch Reduction von p-Nitrobenzyl-*α*-Naphtylamin mit $SnCl_2$ + HCl in guter Ausbeute (Paal, Mannaszewitsch, *B.* **27**, 1061). — Schwach gelbliches Oel. Siedet nicht unzersetzt im Vacuum. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Oxydirt sich rasch an der Luft. — $C_{17}H_{16}N_2.2HCl$. Gelblichweisse Nadeln. Ziemlich löslich in kaltem, schwer in angesäuertem Wasser.

b) β-Naphtylaminderivat. *B.* Durch Reduction des p-Nitrobenzyl-β-Naphtylamins mit $SnCl_2$ + HCl in guter Ausbeute (D., M., *Bl.* [3] **27**, 1064). — Hellgelbes Oel. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Alkohol. Zeigt in ätherischer Lösung eine schwach blaue Fluorescenz. Oxydirt sich sehr leicht an der Luft. — $C_{17}H_{16}N_2.2HCl$. Gelblichweisse Nadeln. Ziemlich löslich in kaltem, schwer in angesäuertem Wasser.

*p-Aminobenzylpyridiniumchlorid $C_{12}H_{14}N_2Cl_2 = ClN(C_5H_5).CH_2.C_6H_4.NH_2.HCl$ (*S. 640, Z. 15 v. o.*). Verwendung zur Darstellung von secundären Tannindisazofarbstoffen: H. F., D.R.P. 105202; *C.* **1900** I, 379. Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen durch Condensation mit hydroxylhaltigen Farbstoffen: H. F., D.R.P. 128726, 130036; *C.* **1902** I, 612, 916.

Triacetyl-p-Aminobenzylnaphtylamin $C_{23}H_{22}O_3N_2 = C_{10}H_7.N(CO.CH_3).CH_2.C_6H_4.N(CO.CH_3)_2$. a) α-Naphtylaminderivat. *B.* Aus p-Aminobenzyl-α-Naphtylamin (S. 410) und Essigsäureanhydrid (Darier, Mannassewitch, *Bl.* [3] **27**, 1062). — Weisse Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 216°.

b) β-Naphtylaminderivat. Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol oder verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 250–251° (D., M., *Bl.* [3] **27**, 1064).

N-p-Acetaminobenzylpiperidin (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 640, Z. 7 v. o.) $C_{14}H_{20}ON_2 = CH_3.CO.NH.C_6H_4.CH_2.NC_5H_{10}$. Blättchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 146° (Kühn, *B.* **33**, 2902). — $C_{14}H_{20}ON_2.HCl$. Krystalldrusen aus Alkohol-Aether. Schmelzpunkt: 218°. — Acetat $C_{14}H_{20}ON_2.C_2H_4O_2$. Rhombische Krystalle aus Benzol. Schmelzpunkt: 114°.

12) ***Aminobenzylaminderivate von ungewisser Stellung.*** Dimethylaminobenzylamin $C_9H_{14}N_2 = H_2N.CH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethylaminobenzylphtalimid (s. u.) durch conc. Salzsäure bei 180° (Tscherniac, D.R.P. 134979; *C.* **1902** II, 1084). — Flüssigkeit, nicht ohne Zersetzung destillirbar — $C_9H_{14}N_2.2HCl$. Farblose Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 212° (unter Zersetzung).

Dimethylaminobenzylphtalimid $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>N.CH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethylanilin, N-Oxymethylphtalimid und Schwefelsäure (Tsch., D.R.P. 134979; *C.* **1902** II, 1084). — Schmelzp.: 104–105°.

5. *Basen $C_8H_{12}N_2$ (*S. 640–645*).

3) ****3-6-Diaminoxylol(1,2)*** $(CH_3)_2^{1,2}C_6H_2(NH_2)_2^{3,6}$ (*S. 641*). *B.* Aus dem 6-Nitro-3-Amino-1,2-Xylol (Spl. Bd. II, S. 308) mittels Sn + HCl (Nölting, Braun, Thesmar, *B.* **34**, 2252). Durch Kuppeln von m- oder p-Diazobenzolsulfonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1534–1535) mit v-o-Xylidin (Spl. Bd. II, S. 307–808) und Spalten des gebildeten Azokörpers mittels Sn + HCl (N., B., Th.; N., Th., *B.* **35**, 639). — Schwach gelbliche Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 116°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Giebt mit $FeCl_3$ und $K_2Cr_2O_7$ in neutraler oder essigsaurer Lösung grüne Färbungen, mit Nitrit in essigsaurer Lösung dunkelgrüne, dann hellgelbe Lösung, beim Erwärmen Chinongeruch, mit Chlorkalk in essigsaurer Lösung einen gelben Niederschlag, welcher aus Aether krystallisirt.

3,6-Bisacetaminoxylol(1,2) $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_8H_{10}N_2(C_2H_3O)_2$. Schmelzp.: 275–276° (N., Th., *B.* **35**, 639).

4) ****1¹,2¹-Diaminoxylol(1,2), o-Xylylendiamin*** $NH_2.CH_2.C_6H_4.CH_2.NH_2$ (*S. 641 bis 642*). Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf das symm. N,N'-Diphenylderivat (S. 412) entsteht N,N'-Diphenyl-Methylenxylylendiamin (Spl. zu Bd. IV, S. 854); analog verläuft die Reaction mit dem N,N'-Di-p-tolylderivat (S. 412), während sie bei dem N,N'-Di-o-tolylderivat (S. 412) ausbleibt (Scholtz, Jaross, *B.* **34**, 1504).

o-Xylylen-bis-Trimethylammoniumbromid $C_{14}H_{26}N_2Br_2 = C_6H_4[CH_2.N(CH_3)_3Br]_2$. *B.* Aus o-Xylylenbromid (Spl. Bd. II, S. 32) und Trimethylamin in alkoholischer Lösung bei 100° (Partheil, Schumacher, *B.* **31**, 593). — Prismen (aus Alkohol + Aether). Schmelzpunkt: 207–208°. — Doppelsalze des entsprechenden Chlorides. $C_{14}H_{26}N_2Cl_2.HgCl_2$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 179–180°. — $C_{14}H_{26}N_2Cl_2.PtCl_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Orangerothe Nadeln. Zersetzt sich bei 253° unter Aufschäumen. — Goldsalz. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 249–250°.

Tetraäthyl-o-Xylylendiamin $C_{16}H_{28}N_2 = C_6H_4[CH_2.N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Beim Erhitzen von Diäthyldihydroisoindoliumbromid (S. 138) mit Diäthylamin in wässeriger Lösung auf 220° (Scholtz, *B.* **31**, 427). — Kp_{30}: 170–175°.

o-Xylylen-bis-Triäthylammoniumbromid $C_{20}H_{38}N_2Br_2 = C_6H_4[CH_2.N(C_2H_5)_3.Br]_2$. *B.* Aus o-Xylylenbromid (Spl. Bd. II, S. 32) und Triäthylamin in alkoholischer Lösung

B. 35, 1294). — Farbl...
(aus Alkohol-Aether). S...

1'-Piperidino-3-A...
Bd. IV, S. 639, Z. 20 ...
Benzol-Ligroïn. Sch...

10) ***p-Aminob...***
Verwendung für A...
Farbw., D.R.P. 93...
seiner Dialkylderiv...
Frdl. III, 795.

***„Aminober...**
scheinlich eine ...
Frdl. II, 56; Pa...

p-Aminob...
von p-Nitrobe...
Eintragen von
in Anilin (Hö...
Schwer krysta...
kaum löslich ...
Vacuum unt...
Salzsäure in
Schwefel A...
Giebt mit I...
C. 1900 I.
Einwirkun...
827. Verw...
Phtaleïnf...
875; 190...
heissem...

p-...
von F...
Fried...
...
56 90...

N(C...
C...
W...
d...

P...

N.N-Diäthyl-N′-Pentamethylen-o-Xylylendiamin, o-Xylylenpiperidindiäthylamin $C_{17}H_{28}N_2 = C_6H_4<{CH_2.N:C_5H_{10} \atop CH_2.N(C_2H_5)_2}$. *B.* Beim Erhitzen von o-Xylylenpiperidiniumbromid mit Diäthylamin (Scholtz, *B.* **31**, 428). — Kp_{20}: 175—180°. — $C_{17}H_{28}N_2.H_2PtCl_6$. Wird aus Wasser durch Alkohol krystallinisch gefällt. Verkohlt oberhalb 200°, ohne zu schmelzen.

Bis-Jodmethylat $C_{19}H_{34}N_2J_2 = C_{17}H_{28}N_2(CH_3J)_2$. Schmelzp.: 216° (Sch., *B.* **31**, 428).

N,N-Diisobutyl-N′-Pentamethylen-o-Xylylendiamin $C_{21}H_{36}N_2 = C_6H_4<{CH_2.N:C_5H_{10} \atop CH_2.N(C_4H_9)_2}$. *B.* Beim Erhitzen von Xylylenpiperidiniumbromid mit Diisobutylamin in alkoholischer Lösung (Sch., *B.* **31**, 428). — Kp_{20}: 196—198°.

o-Xylylendipiperidin $C_{18}H_{28}N_2 = C_6H_4(CH_2.N:C_5H_{10})_2$. *B.* Aus o-Xylylenbromid und Piperidin in wässeriger Lösung bei Zimmertemperatur (Partheil, Schumacher, *B.* **31**, 592). Beim 8-stdg. Erhitzen von in Wasser gelöstem Xylylenpiperidiniumbromid mit Piperidin auf 200° (Scho., *B.* **31**, 426). — Gelbe Flüssigkeit. Kp_{20}: 190—195°. Stark basisch. Addirt 2 Mol. CH_3J. — $C_{18}H_{28}N_2.H_2PtCl_6$. Mikroskopische Prismen, die sich oberhalb 230° schwärzen und bei 240° unter Aufschäumen schmelzen (Scho.). Schmelzp.: 247—248° (P., Schu.). — $C_{18}H_{28}N_2.2HAuCl_4$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 204° (Scho.), 208—209° (P., Schu.). — Pikrat. Schmilzt bei 227° unter Zersetzung (P., Schu.).

Bis-Jodmethylat $C_{20}H_{34}N_2J_2 = C_{18}H_{28}N_2(CH_3J)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 234°. Leicht löslich in Wasser (Scho., *B.* **31**, 427).

o-Xylylendipyridiniumchlorid $C_{18}H_{18}N_2Cl_2 = C_6H_4[CH_2.N(:C_5H_5)Cl]_2$. Salze. $C_{18}H_{18}N_2Cl_2.PtCl_4$. Orangefarbene Prismen (aus viel Wasser). Schmelzp.: 245—246°. $C_{18}H_{18}N_2Cl_2.2AuCl_3$. Mikroskopische Prismen (aus viel Wasser). Schmelzp.: 240° (Scho., *B.* **31**, 430).

o-Xylylendipyridiniumbromid $C_{18}H_{18}N_2Br_2 = C_6H_4[CH_2.N(:C_5H_5)Br]_2$. *B.* Aus o-Xylylenbromid und Pyridin in $CHCl_3$-Lösung (Scho., *B.* **31**, 429). — Würfelförmige Krystalle. Schmelzp.: 134°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Perbromid $C_{18}H_{18}N_2Br_2.Br_4$. *B.* Beim Zufügen von Bromwasser zur Lösung des Bromids in Alkohol (Scho., *B.* **31**, 430). Orangefarbene Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 141°.

Diisobutyl-o-Xylylen-Di-o-xylylendiammoniumbromid $C_{32}H_{42}N_2Br_2 =$

$$C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>\underset{Br}{N}<{C_4H_9 \atop CH_2.C_6H_4.CH_2}{C_4H_9 \atop }>\underset{Br}{N}<{CH_2 \atop CH_2}>C_6H_4.$$

B. Durch Zufügen von 2 Mol.-Gew. alkoholischer Kalilauge zur Lösung von 1 Mol.-Gew. symm. N,N′-Diisobutyl-o-Xylylendiamin (S. 412) und 2 Mol. o-Xylylenbromid in Alkohol (Scho., *B.* **31**, 1706). — Blättchen aus $CHCl_3$ + Aether). Schmelzp.: 57°. Sehr hygroskopisch.

Symm. Diisobutyl-Bisbenzolsulfonyl-o-Xylylendiamin $C_{28}H_{36}O_4N_2S_2 = C_6H_4[CH_2.N(SO_2.C_6H_5).C_4H_9]_2$. *B.* Durch Schütteln von symm. N,N′-Diisobutyl-o-Xylylendiamin (S. 412) mit Benzolsulfochlorid in alkalischer Lösung (Scholtz, *B.* **31**, 1705). — Prismen. Schmelzp.: 157°.

o-Xylylendiphtalimid $C_{24}H_{16}O_4N_2 = C_6H_4(CH_2.N:C_8H_4O_2)_2$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1807.*

5) **2,4-Diamino-m-Xylol* $(CH_3)_2^{1.3}C_6H_2(NH_2)_2^{2.4}$ (*S. 642*). *B.* Durch Reduction von β-Dinitromesitylensäure mit Zinn und Salzsäure (Bamberger, Demuth, *B.* **34**, 33). Durch Reduction des entsprechenden Dinitroxylols mit Sn und HCl (Nölting, Thesmar, *B.* **35**, 640). — Weisse Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 65—66°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Wasser und Benzol. Giebt dieselben Reactionen wie 3,5-Diamino-1,2-Xylol (S. 417).

6-Nitro-2,4-Diaminoxylol(1,3) $C_8H_{11}O_2N_3 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)(NH_2)_2$. *B.* Durch Reduction des 4,6-Dinitro-2-Aminoxylols(1,3) mit Schwefelammonium (N., Th., *B.* **35**, 630). — Orangegelbe Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 151—152°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Diformyl-2,4-Diamino-m-Xylol $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_2(CH_3)_2(NH.COH)_2$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Schmelzp.: 219—220° (Morgan, *Soc.* **81**, 93).

Diacetyl-2,4-Diamino-m-Xylol $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_2(CH_3)_2(NH.CO.CH_3)_2$. Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: über 260°. Schwer löslich in Alkohol (M., *Soc.* **81**, 93).

Dibenzoyl-2,4-Diamino-m-Xylol $C_{22}H_{20}O_2N_2 = C_8H_{10}N_2(CO.C_6H_5)_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 232° (Morgan, *Soc.* **81**, 93); 226,5—227,5° (corr.) (Bamberger, Demuth, *B.* **34**, 33).

6) **2,5-Diaminoxylol(1,3)* $(CH_3)_2^{1.3}C_6H_2(NH_2)_2^{2.5}$ (*S. 642*). *B.* Analog der Darstellung des 3,6-Diaminoxylols(1,2) (S. 411) durch Kuppeln des v-m-Xylidins mit m-Di-

azobenzolsulfonsäure und Reduction des gebildeten Azokörpers (Nölting, Thesmar, *B.* **35**, 640). — Blätter aus Benzol-Ligroïn. Schmelzp.: 103—104°. Schwer löslich in Ligroïn, sonst leicht löslich. Giebt mit $FeCl_3$ in neutraler oder essigsaurer Lösung grüne Färbung, beim Erhitzen durch überschüssiges $FeCl_3$ gelb werdend, mit $K_2Cr_2O_7$ einen grünen Niederschlag (beim Erhitzen violettschwarz werdend unter Chinongeruch), mit $NaNO_2$ in essigsaurer Lösung erst dunkelgrüne, dann hellgelbe Lösung, beim Erwärmen Chinongeruch.

7) ***4,5-Diaminoxylol(1,3)*** $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_2(NH_2)_2^{4,5}$ (*S. 642*). *B.* Durch Reduction des 5-Nitro-4-Aminoxylols(1,3) (Nölting, Thesmar, *B.* **35**, 640). — Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ in der Kälte braunen Niederschlag, in der Wärme rothe Lösung und Chinongeruch, mit $NaNO_2$ in essigsaurer Lösung zuerst gelbe Losung, dann weissen Niederschlag.

4-Methylamino-5-Aminoxylol(1,3) $C_9H_{14}N_2 = (CH_3)_2^{1,3}C_6H_2(NH_2)^5.NH^4.CH_3$. *B.* Nitro-Methylxylidin wird mit Zinn und Salzsäure reducirt (Pinnow, Oesterreich, *B.* **31**, 2932). — Oel. Kp.: 260—262°. — Chlorhydrat. Schmelzp.: 225°.

N-Nitrosoderivat $C_9H_{13}ON_3 = (CH_3)_2^{1,3}C_6H_2(NH_2)^5.N^4(CH_3).NO$. *B.* Man erhitzt Nitroxylyl-Methylnitrosamin mit alkoholischem Schwefelammonium (P., Oe., *B.* **31**. 2938). Weisse Blättchen. Schmelzp.: 81°. Sehr leicht löslich in den meisten Solventien, ziemlich schwer in Ligroïn. — Pikrat $C_9H_{13}ON_3.C_6H_3O_7N_3$. Prismen. Schmelzp.: 128°.

Ameisensäurederivat des 4,5-Bismethylaminoxylols(1,3)

$(CH_3)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)}{N(CH_3)}>CH.OH$ *s.* **1,3,4,6-Tetramethyl-Dihydrobenzimidazolol**, *Spl. zu Bd. IV, S. 854.*

4-Nitrosomethylamino-5-Acetaminoxylol(1,3) $C_{11}H_{15}O_2N_3 = (CH_3)_2^{1,3}C_6H_2(NH.CO.CH_3)^5.N^4(CH_3).NO$. Weisse Blättchen. Schmelzp.: 185°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Aether und Ligroïn, sehr leicht in den meisten Solventien (Pinnow, Oesterreich, *B.* **31**, 2934).

4-Acetylmethylamino-5-Acetaminoxylol(1,3), Diacetylmethylxylylendiamin $C_{13}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2^{1,3}C_6H_2(NH.CO.CH_3)^5.[N(CH_3).CO.CH_3]^4$. Breite Nadeln (aus Aceton-Aether). Schmelzp.: 195—196° (P., Oe., *B.* **31**, 2933).

Phenylharnstoff aus 4-Methylnitrosamino-5-Aminoxylol(1,3) $C_{16}H_{18}ON_4S = (CH_3)_2^{1,3}C_6H_2[N^4(CH_3).NO].N^5H.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus dem N-Nitrosoderivat des 4-Methylamino-5-Aminoxylols(1,3) (s. o.) und Phenylsenföl (P., Oe., *B.* **31**, 2934). — Prismen. Schmelzp.: 132—132,5°. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol.

8) ***4,6-Diaminoxylol(1,3)*** $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_2(NH_2)_2^{4,6}$ (*S. 642*). *B.* Bei der Reduction von α-Dinitromesitylensäure (Spl. Bd. II, S. 841) mit Zinn und Salzsäure (Bamberger, Demuth, *B.* **34**, 30) — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 105—105,5° (B., D.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und heissem Benzol, ziemlich löslich in heissem Ligroïn. Schmelzp.: 104—105°. Giebt mit $FeCl_3$ in neutraler oder in schwefelsaurer Lösung keine Färbung, beim Erhitzen orangegelbe Färbung, desgleichen mit $K_2Cr_2O_7$ (Nölting, Thesmar, *B.* **35**, 640). Bei der Methylirung entsteht nur Tetramethyldiamino-m-Xylol (s. u.), keine quartäre Verbindung (Morgan, *Soc.* **81**, 654). Giebt mit Diazokörpern Aminoazoverbindungen (M., *Soc.* **81**, 94).

***2-Nitro-4,6-Diaminoxylol(1,3)** $C_8H_{11}O_2N_3 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)(NH_2)_2$ (*S. 642, Z. 20 v. u.*). Wird durch Diazotirung in siedender alkoholischer Lösung in 2-Nitroxylol(1,3) (Spl. Bd. II, S. 60) verwandelt (Miolati, Lotti, *G.* **27** I, 297).

Tetramethyldiamino-m-Xylol $C_{12}H_{20}N_2 = (CH_3)_2C_6H_2[N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 4,6-Diamino-m-Xylol-Chlorhydrat (Hptw. Bd. IV, S. 642) und Methylalkohol beim Erhitzen im Einschlussrohre auf 180° (Morgan, *Soc.* **81**, 654). — Hellbräunlichgelbes Oel. Kp_{757}: 243° bis 245°; Kp_{17}: 124—125°. D^{18}: 0,9484. Wird bei 10° nicht fest. Kuppelt nicht mit p-Nitrodiazobenzol. Bleibt bei Behandlung mit Formaldehyd + Essigsäureanhydrid unverändert. — $C_{12}H_{22}N_2Cl_6Pt$. Orangegelbe Platten (aus heissem Wasser). Schmilzt unbestimmt über 200°. Ziemlich löslich in Wasser. — Pikrat $C_{18}H_{23}O_7N_5$. Rhombische Prismen aus Aethylacetat. Schwer löslich in Alkoholen, leichter in Aceton. Schmelzp.: 202—203° (bei schnellem Erhitzen). Zersetzt sich, langsam erhitzt, schon bei 193—195°.

Diformyl-4,6-Diamino-m-Xylol $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_2(CH_3)_2(NH.CHO)_2$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 182—183° (Morgan, *Soc.* **81**, 93).

Diacetyl-4,6-Diamino-m-Xylol $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_2(CH_3)_2(NH.CO.CH_3)_2$. Nadeln. Schmelzp.: über 260°. Sehr wenig löslich in Alkohol, löslich in Eisessig (M., *Soc.* **81**, 93).

Dibenzoyl-4,6-Diamino-m-Xylol $C_{22}H_{20}O_2N_2 = C_6H_2(CH_3)_2(NH.CO.C_6H_5)_2$. Platten (aus Alkohol oder Aethylacetat). Schmelzp.: 252—253° (Morgan, *Soc.* **81**, 93); 258—259° (corr.) (Bamberger, Demuth, *B.* **34**, 31).

4,6-Diamino-1,3-Xylolsulfonsäure(5) $C_8H_{12}O_3N_2S = (CH_3)_2C_6H(NH_2)_2.SO_3H$. *B.* Durch Reduction der 6-Nitro-1,3,4-Xylidinsulfonsäure(5) mit Zinnchlorür und Salzsäure (D: 1,12) (JUNGHAHN, *B.* 35, 3764). — Nadeln (aus heissem Wasser). Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit $FeCl_3$ in der Kälte keine, beim Erwärmen eine rothbraune Färbung. — $K.C_8H_{11}O_3N_2S$. Hellgelbe Krystalle. Leicht löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. — $Ba(C_8H_{11}O_3N_2S)_2 + H_2O$. Quadratische Tafeln aus Wasser.

9) ***1^1,3^1-Diaminoxylol, m-Xylylendiamin*** $C_6H_4(CH_2.NH_2)_2$ (*S. 642—643*). **m-Xylylen-bis-Tripropylammoniumhydroxyd** $C_{26}H_{52}O_2N_2 = C_6H_4[CH_2.N(C_3H_7)_3.OH]_2^{1.3}$. *B.* Das Bromid entsteht aus m-Xylylendibromid (Spl. Bd. II, S. 33) und Tripropylamin (Spl. Bd. I, S. 606) in Chloroform (HALFPAAP, *B.* 36, 1677). — $C_{26}H_{50}N_2Cl_2.PtCl_4$. Röthliche Prismen (aus sehr verdünnter Salzsäure). Schmelzp.: 217° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{26}H_{50}N_2Br_2$. Prismen. Schmelzpunkt: 226°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. — $C_{26}H_{50}N_2Br_4$. Orangefarbene Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 160°. Unlöslich in Wasser. — Pikrat $C_{26}H_{50}N_2[O.C_6H_2(NO_2)_3]_2$. Krystalle (aus wässerigem Aceton). Schmelzp.: 160°. Kaum löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Tetraisobutyl-m-Xylylendiamin $C_{24}H_{44}N_2 = C_6H_4[CH_2.N(C_4H_9)_2]_2^{1.3}$. *B.* Durch 12-stdg. Einwirkung von Diisobutylamin (Spl. Bd. I, S. 609) auf m-Xylylendibromid (Spl. Bd. II, S. 33) in Chloroform (H., *B.* 36, 1675). — Gelbes dickes Oel. — $C_{24}H_{44}N_2.2HCl.HgCl_2$. Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 207°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $C_{24}H_{44}N_2.H_2PtCl_6$. Orangefarbene kugelige Körner aus Alkohol. Schmelzp.: 209°. — Pikrat $C_{24}H_{44}N_2.2C_6H_3O_7N_3$. Dunkelgelbe quadratische Platten (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 134°. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Tetraisoamyl-m-Xylylendiamin $C_{28}H_{52}N_2 = C_6H_4[CH_2.N(C_5H_{11})_2]_2^{1.3}$. Dickes röthliches Oel (H., *B.* 36, 1676). — $C_{28}H_{52}N_2.H_2PtCl_6$. Orangefarbene Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 149° Unlöslich in Wasser, verdünntem Alkohol und Aether. — Pikrat $C_{28}H_{52}N_2.2C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 173°. Löslich in Wasser.

m-Xylylen-bis-Triisoamylammoniumhydroxyd $C_{38}H_{76}O_2N_2 = C_6H_4[CH_2.N(C_5H_{11})_3.OH]_2^{1.3}$. *B.* Das Bromid entsteht durch 2 stdg. Erwärmen von m-Xylylendibromid (Spl. Bd. II, S. 33) mit Triisoamylamin (Hptw. Bd. I, S. 1135) in Chloroform als glasartig erstarrende, äusserst hygroskopische Masse (H., *B.* 36, 1678). — $C_{38}H_{74}N_2Br_2$. Langsam erstarrendes Oel aus Eisessig. Schmilzt unscharf bei 95—96°. — Pikrat $C_{38}H_{74}N_2[O.C_6H_2(NO_2)_3]_2$. Krystallwarzen aus Alkohol. Schmelzp.: 146°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

m-Xylylen-bis-o-Aminobenzoësäure $C_{22}H_{20}O_4N_2 = C_6H_4(CH_2.NH.C_6H_4.CO_2H)_2^{1.3}$. *B.* Aus m-Xylylendibromid (Spl. Bd. II, S. 33) und Anthranilsäure (Spl. Bd. II, S. 779) in Alkohol (HALFPAAP, *B.* 36, 1673). — Hellgelber mikrokrystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 247° (unter Zersetzung). — $K_2.C_{22}H_{18}O_4N_2$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). Schmelzp.: 123°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca.C_{22}H_{18}O_4N_2$. Amorpher Niederschlag. Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Fe_2(C_{22}H_{18}O_4N_2)_3$. Dunkelbrauner Niederschlag Sintert bei 280°, ohne bis 300° zu schmelzen. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Tetraphenyl-m-Xylylendiamin $C_{32}H_{28}N_2 = C_6H_4[CH_2.N(C_6H_5)_2]_2^{1.3}$. *B.* Durch Erwärmen von m-Xylylendibromid (Spl. Bd. II, S 33) mit Diphenylamin (Spl. Bd. II, S. 155) in Chloroform (H., *B.* 36, 1676). — Hellgrüne Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 116°. Leicht löslich in Chloroform, Aether und Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Nicht basisch.

m-Xylylen-bis-Strychniniumhydroxyd $C_{50}H_{54}O_6N_4 = C_6H_4[CH_2.N(C_{21}H_{22}O_2N).OH]_2^{1.3}$. *B.* Das Bromid entsteht durch 4-stdg. Kochen von m-Xylylendibromid (Spl. Bd. II, S. 33) und Strychnin (Spl. Bd. III, S. 691) in Chloroform (HALFPAAP, *B.* 36, 1680). — $C_{50}H_{52}O_4N_4Br_2 + 6CH_3.OH$. Krystalle aus Methylalkohol, die sich bei 100° gelb färben, dann bräunen und bei 250° verkohlen, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser, verdünntem Alkohol und Eisessig, schwerer in Chloroform, Benzol und Aether. — Pikrat $C_{50}H_{52}O_4N_4[O.C_6H_2(NO_2)_3]_2$. Mikroskopische Nädelchen. Schmelzp.: 210°.

m-Xylylendipiperidin $C_{18}H_{28}N_2 = C_6H_4(CH_2.N:C_5H_{10})_2^{1.3}$. *B.* Aus m-Xylylendibromid (Spl. Bd. II, S. 33) und Piperidin in Chloroform (HALFPAAP, *B.* 36, 1677). — Dickes braunes Oel; auch im Vacuum nicht unzersetzt destillirbar. — $C_{18}H_{28}N_2.2HCl$. Blättchen (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 158°. — $C_{18}H_{28}N_2.H_2PtCl_6$. Rothgelbe Prismen (aus sehr verdünnter Salzsäure). Schmelzp.: 223°. — Pikrat $C_{18}H_{28}N_2.2C_6H_3O_7N_3$. Nadelsterne aus Aceton. Schmelzp.: 201°.

m-Xylylendipyridiniumhydroxyd $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_6H_4(CH_2.NC_5H_5.OH)_2^{1,3}$. *B.* Das Bromid entsteht aus m-Xylylendibromid (Spl. Bd. II, S. 33) und Pyridin in Chloroform (H., *B.* **36**, 1679). — $C_{18}H_{18}N_2Cl_2.PtCl_4$. Amorpher unlöslicher Niederschlag. Schmelzp.: 255° (unter Verkohlung). — $C_{18}H_{18}N_2Br_2$. Nädelchen. Schmelzp.: 264°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{18}H_{18}N_2Br_4$. Gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 156°. Löslich in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig. — Pikrat $C_{18}H_{18}N_2(O.C_6H_2(NO_2)_3)_2$. Nädelchen. Schmelzp.: 214°.

m-Xylylendichinoliniumhydroxyd $C_{26}H_{24}O_2N_2 = C_6H_4(CH_2.NC_9H_7.OH)_2^{1,3}$. — $C_{26}H_{22}N_2Cl_2.PtCl_4$. Amorph. Schmelzp.: 230° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (H., *B.* **36**, 1680). — $C_{26}H_{22}N_2Br_2$. Gelblichweisse, mikroskopische Kryställchen (aus wenig Wasser). Schmelzp.: 276° (unter Schwärzung). — $C_{26}H_{22}N_2Br_6$. Rothe Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 125°. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{26}H_{22}N_2(O.C_6H_2(NO_2)_3)_2$. Nädelchen. Schmelzp.: 205°.

m-Xylylendiurethan $C_{14}H_{20}O_4N_2 = C_6H_4(CH_2.NH.CO_2.C_2H_5)_2^{1,3}$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von m-Xylylendibromid (Spl. Bd. II, S. 33) mit Kaliumcyanat in Alkohol (Halfpaap, *B.* **36**, 1682). — Flocken (aus wenig Alkohol + Wasser). Schmelzp.: 160°.

10) ***2,3-Diaminoxylol(1,4)** $(CH_3)_2^{1,4}C_6H_2(NH_2)_2^{2,3}$ (*S. 643*). *B.* Durch Reduction des entsprechenden Nitroxylidins (Nölting, Thesmar, *B.* **35**, 640). — Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol. Giebt mit Ferrichlorid kirschrothe Färbung, mit $NaNO_2$ in essigsaurer Lösung gelbe Lösung, dann weissen Niederschlag.

11) ***2,5-Diaminoxylol(1,4)** $(CH_3)_2^{1,4}C_6H_2(NH_2)_2^{2,5}$ (*S. 643*). *B.* Durch Reduction des 5-Nitro-2-Amino-1,4-Xylols (Hptw. Bd. II, S. 546) (Nölting, Thesmar, *B.* **35**, 641). — Gelbliche Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 149—150°. Giebt dieselben Reactionen wie 2,5-Diaminoxylol(1,3) (S. 413—414).

12) ***2,6-Diaminoxylol(1,4)** $(CH_3)_2^{1,4}C_6H_2(NH_2)_2^{2,6}$ (*S. 643*). *B.* Durch Reduction des entsprechenden Dinitroxylols (Hptw. Bd. II, S. 101) (Nölting, Thesmar, *B.* **36**, 641). — Gelbliche Prismen aus Benzol-Ligroïn. Schmelzp.: 102—103°. Leicht löslich in Alkohol, heissem Wasser und Benzol, schwer in Ligroïn. Giebt mit $FeCl_3$ und $K_2Cr_2O_7$ in neutraler Lösung keine Färbung, in schwefelsaurer Lösung in der Wärme kirschrothe Färbung und Chinongeruch.

13) ***1¹,4¹-Diaminoxylol, p-Xylylendiamin** $C_6H_4(CH_2.NH_2)_2^{1,4}$ (*S. 643—644*).
p-Xylylen-bis-Triäthylammoniumbromid $C_{20}H_{38}N_2Br_2 = C_6H_4[CH_2.N(C_2H_5)_3Br]_2$. *B.* Aus p-Xylylenbromid (Hptw. Bd. II, S. 65) und Triäthylamin in Chloroform (Manoukian, *B.* **34**, 2087). — Nadeln (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 230°. Sehr leicht löslich in Wasser und Chloroform, löslich in heissem Alkohol. — Perbromid $C_6H_4[CH_2.N(C_2H_5)_3Br.Br_2]_2$. Orangegelber Niederschlag. Schmelzp.: 164°. Schwer löslich in heissem Wasser und Alkohol. — Platinsalz des entsprechenden Chlorides $C_{20}H_{38}N_2Cl_2.PtCl_4$. Orangefarbene Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 238°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{20}H_{38}N_2Cl_2.2AuCl_3$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 242°. Schwer löslich in heissem Wasser und Alkohol.

p-Xylylen-bis-Tripropylammoniumbromid $C_{26}H_{50}N_2Br_2 = C_6H_4[CH_2.N(C_3H_7)_3.Br]_2$. *B.* Aus p-Xylylenbromid (Hptw. Bd. II, S. 65) und Tripropylamin (Spl. Bd. I, S. 606) in Chloroform (M., *B.* **34**, 2088). — Nädelchen (aus Alkohol + Aether). Schmelzpunkt: 223°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol. — Perbromid $C_6H_4(CH_2.N(C_3H_7)_3Br.Br_2)_2$. Orangefarbene Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 181—182°. Leicht löslich in Alkohol. — Platinsalz des entsprechenden Chlorides $C_{26}H_{50}N_2Cl_2.PtCl_4$. Orangefarbige Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 235°. Schwer löslich in heissem Wasser und Alkohol. — $C_{26}H_{50}N_2Cl_2.2AuCl_3$. Nädelchen. Schmelzp.: 214°. Schwer löslich in heissem Wasser und Alkohol.

Tetraisobutyl-p-Xylylendiamin $C_{24}H_{44}N_2 = C_6H_4[CH_2.N(C_4H_9)_2]_2$. *B.* Aus p-Xylylenbromid und Diisobutylamin (Spl. Bd. I, S. 609) in Chloroform (M., *B.* **34**, 2084). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 65°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, löslich in heissem Wasser. — $(C_{24}H_{44}N_2.HCl)_2PtCl_4$. Rothe Prismen aus Wasser. Schmelzpunkt: 220°. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. — $C_{24}H_{44}N_2.2HAuCl_4$. Nadeln. Schmelzp.: 205°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{24}H_{44}N_2.2C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 171°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Tetraphenyl-p-Xylylendiamin $C_{32}H_{28}N_2 = C_6H_4[CH_2.N(C_6H_5)_2]_2$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von p-Xylylenbromid und Diphenylamin in Alkohol (Manoukian, *B.* **34**, 2085). — Hellgrüne Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 186°. Sehr wenig löslich in Alkohol, sehr leicht in Eisessig.

Di-α-naphtyl-p-Xylylendiamin $C_{28}H_{24}N_2 = C_6H_4(CH_2.NH.C_{10}H_7)_2$. Krystallpulver (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 165°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether (M., *B.* **34**, 2083).

p-Xylylen-bis-Strychniniumbromid $C_{50}H_{52}O_4N_4Br_2 = C_6H_4(CH_2.N_2C_{21}H_{22}O_2Br)_2$. *B.* Durch 2-stdg. Erwärmen von 5 g p-Xylylenbromid mit 14 g Strychnin in Chloroform (Manoukian, *B.* **34**, 2091). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol + Aether). — Perbromid $C_6H_4(CH_2.N_2C_{21}H_{22}O_2Br.Br_2)_2$. Mikroskopische gelbe Nadeln (aus viel Alkohol). Schmelzp.: 195°. — Platinsalz des entsprechenden Chlorides $C_{50}H_{52}O_4N_4Cl_2.PtCl_4$. Hellorangefarbener Niederschlag. Schmelzp.: 247—249°. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $C_{50}H_{52}O_4N_4Cl_2.2AuCl_3$. Dunkelgelber Niederschlag. Schmelzp.: 210°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Bispentamethylen-p-Xylylendiamin, p-Xylylendipiperidin $C_{18}H_{28}N_2 = C_6H_4(CH_2.N:C_5H_{10})_2$. *B.* Aus p-Xylylenbromid und Piperidin in Chloroform (Manoukian, *B.* **34**, 2086). — Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 86°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{18}H_{28}N_2.HCl)_2PtCl_4$. Nädelchen aus Alkohol. Verkohlt gegen 250°. Schwer löslich in Wasser. — $C_{18}H_{28}N_2.2HAuCl_4$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Schmelzp.: 215°. — Pikrat $C_{18}H_{28}N_2.2C_6H_3O_7N_3$. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 221°.

p-Xylylendipyridiniumbromid $C_{18}H_{18}N_2Br_2 = C_6H_4[CH_2.N(:C_5H_5)Br]_2$. *B.* Aus p-Xylylenbromid und Pyridin in Chloroform (M., *B.* **34**, 2089). — Nädelchen (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 260°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Chloroform. — Perbromid $C_{18}H_{18}N_2Br_6$. Orangefarbene Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 149°. — Platinsalz des entsprechenden Chlorides $C_{18}H_{18}N_2Cl_2.PtCl_4$. Orangefarbene Nädelchen. Schmelzp.: 253°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{18}H_{18}N_2Cl_2.2AuCl_3$. Mikroskopische Prismen. Schmelzp.: 246°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol.

p-Xylylendichinoliniumbromid $C_{26}H_{22}N_2Br_2 = C_6H_4[CH_2.N(:C_9H_7)Br]_2$. *B.* Aus p-Xylylenbromid und Chinolin in Chloroform (M., *B.* **34**, 2090). — Hellviolette mikroskopische Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 306°. Ziemlich löslich in Wasser. — Perbromid $C_{26}H_{22}N_2Br_6$. Hellorangefarbene mikroskopische Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 206°. — Platinsalz des entsprechenden Chlorides $C_{26}H_{22}N_2Cl_2.PtCl_4$. Hellorangefarbener Niederschlag. Schmelzp.: 257°. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{26}H_{22}N_2Cl_2.2AuCl_3$. Dunkelgelber Niederschlag. Schmelzp.: 242°. Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

S. 644, Z. 30 v. o. statt: „$C_8H_{12}N_2.HCl$" lies: „$C_8H_{12}N_2.2HCl$".

15) ***2,4-Diamino-1-Aethylbenzol*** $(C_2H_5)C_6H_3(NH_2)_2^{2,4}$. *B.* Durch Reduction der entsprechenden Dinitroverbindung (Weisweiller, *M.* **21**, 41). — $C_8H_{12}N_2.2HCl$. Krystalle.

Monoacetylderivat $C_{10}H_{14}ON_2 = C_8H_9(NH_2)(NH.C_2H_3O)$. Nadeln. Schmelzp.: 319° bis 320°. Schwer löslich in Alkohol (Weisweiller, *M.* **21**, 43).

Diacetylderivat $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_8H_8(NH.C_2H_3O)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 224°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Essigäther (W.).

16) ***3,4-Diaminoxylol(1,2)*** $(CH_3)_2^{1,2}C_6H_2(NH_2)_2^{3,4}$. *B.* Aus dem 4-Nitro-3-Aminoxylol(1,2) mittels Sn und HCl oder mittels Zinkstaubs und Wasser (Nölting, Braun, Thesmar, *B.* **34**, 2251; N., Th., *B.* **35**, 635). — Quadratische Tafeln. Schmelzp.: 89°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn. Giebt mit Eisenchlorid starke Rothfärbung, mit Kaliumbichromat Rothfärbung und braunrothen Niederschlag, beim Erhitzen Chinongeruch, mit Nitrit in essigsaurer Lösung braune Lösung, dann krystallinischen Niederschlag des Azimids, mit Chlorkalk gelben flockigen Niederschlag.

Diacetylderivat $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_8H_{10}N_2(C_2H_3O)_2$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 196° bis 197°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Benzol und Aether (Nölting, Thesmar, *B.* **35**, 638).

17) ***3,5-Diaminoxylol(1,2)*** $(CH_3)_2^{1,2}C_6H_2(NH_2)_2^{3,5}$. *B.* Durch Reduction von 3,5-Dinitroxylol(1,2) oder von 5-Nitro-3-Aminoxylol(1,2) (Nölting, Braun, Thesmar, *B.* **34**, 2252; N., Th., *B.* **35**, 632, 639). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 66—67°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Giebt mit $FeCl_3$ in neutraler Lösung keine Färbung, in warmer schwefelsaurer Lösung kirschrothe Färbung, mit Nitrit in essigsaurer Lösung dunkelbraunen Niederschlag.

Diacetylderivat $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_8H_{10}N_2(CO.CH_3)_2$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 240° bis 241°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Benzol (Nölting, Thesmar, *B.* **35**, 639).

18) ***4,5-Diaminoxylol(1,2)*** $(CH_3)_2^{1,2}C_6H_2(NH_2)_2^{4,5}$. *B.* Aus dem 5-Nitro-4-Aminoxylol(1,2) mittels Sn + HCl (Nölting, Braun, Thesmar, *B.* **34**, 2252; N., Th., *B.* **35**, 638). — Weisse Blättchen. Schmelzp.: 125—126°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Ligroïn, ziemlich löslich in Wasser. Giebt mit $FeCl_3$ eine blaugrüne Färbung, mit $K_2Cr_2O_7$ eine gelbe Färbung, die beim Ansäuern braun wird (beim Erhitzen Chinongeruch), mit Nitrit in essigsaurer Lösung zuerst gelbe Lösung, dann weissen Niederschlag, mit Chlorkalk gelben Niederschlag (Xylochinondichlordiimid).

Diacetylderivat $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_8H_{10}N_2(CO.CH_3)_2$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 227° bis 228°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (Nölting, Thesmar, *B.* **35**, 638).

19) ***1¹,4-Diaminoxylol(1,3)*** $(H_2N.CH_2)^1C_6H_3(CH_3)^3(NH_2)^4$. **1¹-p-Toluidino-4-Aminoxylol(1,3)** $C_{15}H_{18}N_2 = (CH_3.C_6H_4.NH.CH_2)^1C_6H_3(CH_3)^3(NH_2)^4$. *B.* Durch Einwirkung von o-Toluidin auf Anhydroformaldehyd-p-Toluidin in Gegenwart von salzsaurem p-Toluidin (Höchster Farbw., D.R.P. 104230; C. **1899** II, 950). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 93—94°. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform (Cohn, A. Fischer, *B.* **33**, 2589; *Z. Ang.* **1901** 312).

20) ***1¹,6-Diaminoxylol(1,3)*** $(H_2N.CH_2)^1C_6H_3(CH_3)^3(NH_2)^6$. **1¹-p-Toluidino-6-Aminoxylol(1,3)** $C_{15}H_{18}N_2 = (CH_3.C_6H_4.NH.CH_2)^1C_6H_3(CH_3)^3(NH_2)^6$. *B.* Durch Condensation von p-Toluidin, salzsaurem p-Toluidin und Anhydroformaldehyd-p-Toluidin (in Nitrobenzol als Verflüssigungsmittel) (Höchster Farbw., D.R.P. 105797; *C.* **1900** I, 496). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 87°. Leicht löslich in Aether, Benzol und heissem Alkohol (Cohn, A. Fischer, *B.* **33**, 2591; C., *Z. Ang.* **1901**, 313). — $C_{15}H_{18}N_2.2HCl$. Die wässerige Lösung wird mit $FeCl_3$ dunkelweinroth.

6. *Basen $C_9H_{14}N_2$ (*S. 644—645*).

5) ****Diaminomesitylen*** $(CH_3)_3^{1,3,5}C_6H(NH_2)_2^{2,4}$ (*S. 645*). Wird beim Erhitzen des Chlorhydrats mit Methylalkohol unter Druck nicht methylirt (Morgan, *Soc.* **81**, 655).

Trimethyldiisocyanbenzol $C_{11}H_{10}N_2 = (CH_3)_3C_6H(NC)_2$. *B.* Durch Einwirkung von Chloroform und Kali auf Diaminomesitylen (Kaufler, *M.* **22**, 1080). — Zerfliessliche Nadeln. Wird durch Erhitzen in 1,3,5-Trimethyl-2,4-Cyanbenzol umgelagert.

8) ***1¹,2-Diaminomesitylen*** $(H_2N.CH_2)^1C_6H_2(CH_3)_2^{3,5}(NH_2)^2$. **1¹-m-Xylylamino-2-Aminomesitylen** $C_{17}H_{22}N_2$ =

H_3C–$C_6H_3(CH_3)$–NH.CH₂–$C_6H(NH_2)(CH_3)_2$ [Strukturformel: NH₂, CH₃; H₃C⟨ ⟩—NH.CH₂—⟨ ⟩; CH₃, CH₃]

B. Durch Condensation von a-m-Xylidin, Formaldehyd und a-m-Xylidinchlorhydrat (Höchster Farbw., D.R.P. 105797; *C.* **1900** I, 496). — Acetylverbindung. Blättchen. Schmelzp.: 278°.

7. *Basen $C_{10}H_{16}N_2$ (*S. 645—647*).

S. 646, Z. 1 v. o. statt: „**Benzilisobutylphenazon**" *lies:* „**Isobutyldiphenylchinoxalin**".

S. 646, Z. 26 v. u. statt: „**Benzilisobutylphenazin**" *lies:* „**Isobutyldiphenylchinoxalin**".

S. 646, Z. 21 v. u. statt: „**Benzilobromisobutylphenazin**" *lies:* „**Isobutylbromdiphenylchinoxalin**".

S. 647, Z. 19 v. u. muss lauten: „9) ***3,6-Diamino-1-Methyl-4-Methoäthylbenzol*** $(CH_3)_2CH.C_6H_2(CH_3)(NH_2)_2$".

S. 647, Z. 18 v. u. die Structurformel muss lauten: „$(CH_3)_2CH.C_6Br_2(CH_3)(NH_2)_2$".

8. 3,4-Diamino-1-Tertiäramylbenzol $C_{11}H_{18}N_2 = (CH_3)_2(C_2H_5)C.C_6H_3(NH_2)_2$.

3,4-Diamino-5-Nitro-Tertiäramylbenzol $C_{11}H_{17}O_2N_3 = C_5H_{11}.C_6H_2(NO_2)(NH_2)_2$. *B.* Aus 3,5-Dinitro-4-Amino-Tertiäramylbenzol durch Reduction mit Schwefelammonium (Anschütz, Rauff, *A.* **327**, 215). — Rothe Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt 82—83°. Löslich in Benzol, Aether und Chloroform. Liefert mit Benzil Nitro-Tertiäramyl-Diphenylchinoxalin.

9. Tetraäthyl-p-Diaminobenzol $C_{14}H_{24}N_2 = (C_2H_5)_4C_6(NH_2)_2$. *B.* Durch Reduction von Tetraäthyl-p-Dinitrobenzol mit Sn + HCl (Jannasch, Bartels, *B.* **31**, 1717). — Krystalle. Schmelzp.: 92°. Färbt sich an der Luft rosa, später röthlichbraun. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in heissem, unlöslich in kaltem

Wasser und conc. Salzsäure. Färbt sich mit conc. Salzsäure oder conc. Salpetersäure dunkelgrün. Beim Kochen mit $FeCl_3$-Lösung bilden sich gelbe Tafeln eines chinonartig riechenden Körpers vom Schmelzp.: 56°.

2. *Hydrazine $C_nH_{2n-7}NH.NH_2$ (*S. 648—816*).

Geschwindigkeit der Umsetzung von Ketonen mit salzsaurem Phenylhydrazin: Petrenko-Kritschenko, Altschaninow, *B.* **34**, 1699; P.-K., Lordkipanidze, *B.* **34**, 1702.

S. 649, Z. 19 v. u. streiche: „oder Säure-".

Aromatische Semicarbazide $R.NH.NH.CO.NH_2$ (R = einwerthiges aromatisches Radical) besitzen antipyretische Eigenschaften und werden „*Cryogenine*" genannt (A. Lumière, L. Lumière, Chevrottier, *C. r.* **135**, 187).

Bestimmung des Phenylhydrazinrestes in Hydrazonen und Osazonen durch Kochen der Hydrazone mit titrirter Salzsäure und Bestimmung der freibleibenden Salzsäure mit verdünnter Natronlauge: Grimaldi, *C.* **1903** I, 97.

1. *Phenylhydrazin $C_6H_8N_2 = C_6H_5.NH.NH_2$ (*S. 650—801*). *B.* Bei der Reduction von Nitrosophenylhydroxylamin oder dessen Methyläther (Spl. Bd. II, S. 242—243) mit Natriumamalgam (Bamberger, *B.* **31**, 582, 585). Aus Benzoldiazoniumhydratlösung durch SO_2 oder Zinkstaub (Hantzsch, *B.* **31**, 346). Durch Eintragen von normaler Natriumbenzoldiazotat-Lösung in Zinnoxydulnatriumlösung (Eibner, *B.* **36**, 816). Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Phenol mit Hydrazinhydrat auf 220° (L. Hoffmann, *B.* **31**, 2910). — Dielektricitätsconstante: Turner, *Ph. Ch.* **35**, 428. Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: Berthelot, *C. r.* **126**, 786. Giebt bei Einwirkung von alkalischer Hypochloritlösung, desgleichen mit Chromsäure und Bichromatlösung Phenol (de Coninck, *C. r.* **126**, 1043; **127**, 1028). Giebt mit Jod und Bicarbonaten in der Kälte Diazobenzolphenylhydrazid (Hptw. Bd. IV, S. 1519, Z. 22 v. u.) (Stollé, *J. pr.* [2] **66**, 335). Liefert mit BCl_3 und BBr_3 Phenylhydrazin-Chlorhydrat (-Bromhydrat) und borhaltige syrupöse Substitutionproducte (Escales, Kling, *B.* **35**, 4178). Bei gelindem Erwärmen mit C-Nitrosoverbindungen und Chinonoximen wird der Stickstoff des Phenylhydrazins quantitativ als solcher entwickelt (Clauser, *B.* **34**, 889). Bei der Einwirkung von Chloroform entstehen: salzsaures Phenylhydrazin, Phenylcarbylamin (Spl. Bd. II, S. 169), Benzol, NH_4Cl, HCl und N; bei der Einwirkung von CCl_4, C_2Cl_6, $C_2H_4Cl_2$, $CHBr_3$, $C_2H_4Br_2$ oder CHJ_3 bilden sich die entsprechenden Halogenwasserstoffsalze des Phenylhydrazins neben Phenylcarbylamin, Anilin, Salmiak u. s. w. Chloral wirkt, mit Aether verdünnt, unter Bildung von salzsaurem Phenylhydrazin, Benzoylchlorid, Phenylcarbylamin, Anilin, NH_3, Salmiak und N ein. Chloralhydrat liefert eine Verbindung $C_{22}H_{26}O_2N_7Cl$ (S. 480), Bromalhydrat ein analoges Bromproduct (S. 480), Butyrchloralhydrat eine Verbindung $C_{16}H_{16}ON_2Cl$ (S. 480) (Brunner, Eiermann, *B.* **31**, 1406). Bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf eine nicht gekühlte ätherische Phenylhydrazinlösung entsteht eine leicht verschmierende Substanz in geringer Ausbeute, die aus viel Ligroïn in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt: 41—42° krystallisirt; durch Zutropfen von Chlorkohlensäureester zur siedenden Lösung von Phenylhydrazin in viel Aether erhält man salzsauren Phenylhydrazinoameisensäureester (S. 475) (Rupe, Labhardt, *B.* **32**, 14 Anm.). Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chloressigsäurederivate, welche das Hydroxyl durch einen basischen Rest ($-NH_2$, $-NH.C_6H_5$) ersetzt enthalten, entstehen unsymm. Derivate ($C_6H_5.NH.NH_2 + Cl.CH_2.CO.NH_2 = HCl + C_6H_5.N(NH_2).CH_2.CO.NH_2$), während aus Chloressigester a,b-Phenylhydrazinoessigester (Hptw. Bd. IV, S. 738) sich bildet (R., *A.* **301**, 55). Einwirkung auf Chloracetylurethan, Chloracetylharnstoff und analoge Verbindungen: Frerichs, Beckurts, *Ar.* **237**, 346. Quecksilberacetamid reagirt unter Abscheidung von Hg, Gasentwickelung und Bildung von Benzol, Anilin und Quecksilberphenyl (Hptw. Bd. IV, S. 1703) (Forster, *Soc.* **73**, 791). Durch Einwirkung auf Acyl-S-Alkyl-Pseudothioharnstoffe entstehen unter Abspaltung von Alkylmercaptan Aminotriazolderivate (Wheeler, Beardsley, *Am.* **29**, 73). Einwirkung auf Acylthiocarbaminsäure- und Acyliminothiocarbonsäure-Ester: Wh., Beadsley, *Am.* **27**, 257. Bei der Einwirkung von Rhodanessigsäure in Aether entsteht 1-Phenylthiosemicarbazid-S-Essigsäure (S. 444), beim Kochen mit Rhodanessigester in Alkohol dagegen deren Anhydrid, das 4-Phenyl-2-Aminopyrithiazinon (Spl. zu Bd. IV, S. 1107) (Harries, Klamt, *B.* **33**, 1152). Bei der Einwirkung auf Acetylcyanid entsteht unter Abspaltung von HCN a,b-Acetylphenylhydrazin (S. 424) (Favrel, *Bl.* [3] **27**, 195). Durch Erhitzen des Chlorhydrats mit Dicyandiamidinchlorhydrat entsteht 1-Phenyl-3-Iminotriazolidon(5) (Spl. zu Bd. IV,

S. 1235) (Pellizzari, Roncagliolo, *G.* **31** I, 493). Phenylhydrazin reagirt mit einer ätherischen Aethylmagnesiumbromidlösung oder einer ätherischen C_2H_5Br-Lösung in Gegenwart von Mg unter Entwickelung von Aethan und Bildung der Verbindung $C_6H_5.N(MgBr).NHMgBr$ (s. u.) (Meunier, *C. r.* **136**, 759). Bei der Einwirkung von überschüssigem 2,4-Dichlorphenylacetylstickstoffchlorid (Spl. Bd. II, S. 171) auf Phenylhydrazin entsteht unter Entwickelung von N und Cl Monochlorbenzol (Spl. Bd. II, S. 25) und 2,4-Dichloranilin (Spl. Bd. II, S. 140): ist umgekehrt Phenylhydrazin im Ueberschuss zugegen, so entstehen Diazobenzolimid (Hptw. Bd. IV, S. 1140) und Dichloranilin (Chattaway, Orton, *Soc.* **79**, 467) Bei der Einwirkung von Phenylisocyanat entsteht stets ausschliesslich 1,4-Diphenylsemicarbazid (S. 431) (Busch, Frey, *B.* **36**, 1369). Mit Phenylsenföl entsteht 2,4-Diphenylthiosemicarbazid (S. 441) (B., Holzmann, *B* **34**, 320). Beim Erhitzen von Phenylhydrazin und seinem Chlorhydrat mit α- und β-Naphtol entstehen Naphtocarbazole (S. 271), während mit Phenol (bezw. seinen Homologen) keine Carbazolbildung erfolgt (Japp, Maitland, *Soc.* **83**, 267).

Biologische Eigenschaften: Lewin, *Z. B.* **42**, 107.

Verwendung zum Nachweis von Molybdän: Spiegel, Maass, *B.* **36**, 512.

Nachweis des Phenylhydrazins durch 2,4-Dinitrobenzaldehyd (vgl. Spl. Bd. III, S. 10): Sachs, Kempff, *B.* **35**, 1230.

*S. 652, Z. 21 v. u. vor: „C. 1898“ schalte ein: „Bl. [3] **19**, 147“.*

Natriumphenylhydrazin $C_6H_5.NNa.NH_2$. *B.* Durch Behandlung von Natriumamid mit einer verdünnten Lösung von Phenylhydrazin in Benzol (Titherley, *Soc.* **71**, 462). — Hellgelbe Nadeln. Schwer löslich in Benzol und Toluol.

Verbindung $C_6H_5.N(MgBr).NHMgBr$. *B.* Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf eine ätherische C_2H_5MgBr-Lösung oder auf eine ätherische C_2H_5Br-Lösung in Gegenwart von Mg (neben Aethan) (Me., *C. r.* **136**, 759). — Unlöslich in Aether. Wird durch Wasser und Alkohol unter Rückbildung von Phenylhydrazin zersetzt.

*Salze mit Säuren (*S. 652—653*) $(C_6H_8N_2)_2HCl$. *B.* Durch Einwirkung von C_2H_5Cl auf eine stark abgekühlte ätherische Lösung von Phenylhydrazin (Allain le Canu, *C. r.* **129**, 105). Nadeln (Schmitz-Dumont, *Ch. Z.* **21**, 511). Schmelzp.: 225° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Aether, leicht in Wasser, löslich in Alkohol. Die wässerige Lösung röthet Lackmus (A. le C.). — $(C_6H_8N_2)_2HBr$. *B.* Durch Einwirkung von C_2H_5Br auf eine stark abgekühlte ätherische Lösung von Phenylhydrazin (A. le C., *C. r.* **129**, 105). Schmelzp.: 195° (unter Zersetzung). — Selenat $(C_6H_5.NH.NH_2)_2H_2SeO_4$. *B.* Durch Zusatz von Phenylhydrazin zu einer conc. Lösung von Selensäure in Alkohol (Gutbier, *Z. a. Ch.* **32**, 258). Farblose mikroskopische Nadeln. Löslich in heissem Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit, die nach Zusatz von etwas HCl sich beim Aufkochen röthet und schliesslich quantitativ Se abscheidet. — *$(C_6H_8N_2)_2H_3PO_4$. *B.* Aus Orthophosphorsäure (D: 1,7) und viel Phenylhydrazin beim Erwärmen (Raikow, Schtarbanow, *Ch. Z.* **25**, 279). Krystallinisch. Unlöslich in Aether, verändert sich beim Stehen damit nicht, ebensowenig wie beim Kochen mit Wasser. — $C_6H_8N_2.H_3PO_4$. *B.* Aus Phenylhydrazin und viel Orthophosphorsäure beim Erwärmen (R., S.). Krystallinisch. Verwandelt sich beim Kochen mit viel Wasser zur Hälfte in secundäres Phosphat (s. o.). — Calciumglycerophosphat $Ca(C_3H_8PO_6)_2.2C_6H_8N_2$. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol (Adrian, Trillat, *Bl.* [3] **19**, 687). — *Acetat $C_6H_8N_2.C_2H_4O_2$. Schmelzp.: 68—70°. Geht beim Erhitzen auf 80—90° in a, b-Acetylphenylhydrazin (S. 424) über (Autenrieth, *B.* **34**, 178). — *Diacetat $C_6H_8N_2.2C_2H_4O_2$. {Zopellari}; vgl. Au., *B.* **34**, 180. — Isovalerianat $C_6H_8N_2.C_5H_{10}O_2$. Nadeln. Schmelzp.: 40—43°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, löslich in Wasser unter theilweiser Dissociation. Geht beim Erhitzen auf 84° in a, b-Isovalerylphenylhydrazin (S. 426) über (Au.). — Nitrotetronsaures (vgl. Spl. Bd. I, S. 290) Phenylhydrazin $C_6H_8N_2.C_4H_3O_5N$. Nadeln (aus warmem Wasser). Zersetzt sich bei ca. 170°, geht durch Einwirkung von heissem Wasser in das Phenylhydrazon der Nitrotetronsäure (S. 460) über (Wolff, Lüttringhaus, *A.* **312**, 137). — Tricarballylsaures Phenylhydrazin $(C_6H_8N_2)_2C_6H_8O_6$. Täfelchen. Schmelzp.: 160°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzin und Aether (Mancelli, de Righi, *G.* **29** II, 155). — Dimethylenxylonsaures Phenylhydrazin $C_6H_8N_2.C_7H_{10}O_6$. Krystalle (aus verdünntem Alkohol) (Clowes, Tollens, *A.* **310**, 179). — Dimethylengalactonsaures Phenylhydrazin $C_6H_8N_2.C_8H_{12}O_7$. Nadeln. Schmelzp.: 208° (Cl., T., *A.* **310**, 170). — *p-Toluolsulfinsaures Phenylhydrazin $C_6H_5.NH.NH_2, HO_2S.C_6H_4.CH_3$. Weisse Nädelchen (aus Aether + Ligroïn). Beginnt sich bei 160° zu zersetzen, schmilzt bei 165° (Reimer, *Bryn Mawr Coll. Monogr.* I, Nr. 2, S. 27). — α-Naphtalinthiosulfonat $C_6H_8N_2.C_{10}H_8O_2S_2$. Nadeln (Tröger, Linde, *Ar.* **239**, 139). — β-Naphtalinthiosulfonat $C_6H_8N_2.C_{10}H_8O_2S_2$. Krystalle (T., L.). — Salz der Salol-o-Phosphinsäure *s. Spl. Bd. II, S. 891, Z. 5 v. o.* — Brenzschleimsaures Phenylhydrazin. Schmelzp.: 117° (Chavanne, *C. r.* **133**, 169).

S. 652, Z. 3 v. u. statt: „$(C_6H_8N_2)_2H_2SO_4$" lies: „$(C_6H_8N_2)_2H_2SO_4$".

Phenylhydrazinhydrat $2(C_6H_5.NH.NH_2).H_2O$. *B.* Durch Ausbreiten von Phenylhydrazin-Phenylcarbazinat $C_6H_5.NH.NH.CO_2H.C_6H_5.NH.NH_2$ (S. 475) an der Luft bei niedriger Temperatur (unterhalb 20°) (FREUNDLER, *Bl.* [3] **25**, 860). — Schmelzp.: 23—24°. Löslich in Aether.

*Additionsproducte (*S. 653—655*). *Verbindung $BCl_3 + 3C_6H_8N_2$ (*S. 653, Z. 11 v. u.*) ist zu streichen; vgl. Esc., KLING, *B.* **35**, 4178. — $(C_6H_8N_2)_2 + CaCl_2$. Rhombische Tafeln. Zersetzt sich bei 100°. Leicht löslich in Wasser, löslich in warmem Alkohol, unlöslich in Aether (MOITESSIER, *C. r.* **127**, 722). — $(C_6H_8N_2)_3 + BiCl_3$. Farblose Nadeln. Unlöslich in Aether, löslich in angesäuertem Wasser (PASTUREAU, *C. r.* **127**, 485). — $(C_6H_8N_2)_5 + 2Cu_2Cl_2$. Nadeln aus Wasser von 60°, die sich bei 65° zersetzen (Mo., *Bl.* [3] **21**, 666). — $(C_6H_8N_2)_4 + CaBr_2 + 3H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich bei 100°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol und Aether (Mo., *C. r.* **127**, 722). — $(C_6H_8N_2)_7 + 2Cu_2Br_2$. Nadeln, die sich oberhalb 70° zersetzen (Mo., *Bl.* [3] **21**, 666). — $(C_6H_8N_2)_4 + SrJ_2$. Prismatische zerfliessliche Krystalle. Zersetzt sich bei 100°. Leicht löslich in Alkohol (Mo., *C. r.* **127**, 722). — $(C_6H_8N_2)_4 + Cu_2J_2$. Prismen und rhombische Blättchen, die sich oberhalb 100° zersetzen (Mo., *Bl.* [3] **21**, 666). — $(C_6H_8N_2)_6 + Bi(NO_3)_3$. Prismatische Nadeln (P., *C. r.* **127**, 485). — $(C_6H_8N_2)_2 + ZnSO_3$. Löslich in Wasser, welches mit SO_2 gesättigt ist (P.). — $(C_6H_8N_2)_2.MnSO_3$. Unlöslich in Wasser (P.). — Verbindung mit Cadmiumhyposulfit $(C_6H_8N_2)_2 + CdS_2O_3$. Beginnt bei 160° sich zu zersetzen (Mo., *Bl.* [3] **21**, 336). — Verbindung mit Manganohyposulfat $(C_6H_8N_2)_3 + MnS_2O_6$. Rhombische Blättchen. Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol (Mo.). — Verbindung mit Cadmiumhyposulfat $(C_6H_8N_2)_3 + CdS_2O_6$ (Mo.). — Verbindung mit Zinkhypophosphit $(C_6H_8N_2)_3 + Zn(PO_2H_2)_2$. Rhombische Blättchen (Mo.). — $(C_6H_8N_2)_2 + Ni(PO_2H_2)_2$. Grünlichweisser Niederschlag (Mo.).

Verbindung mit Kobaltrhodanid $(C_6H_8N_2)_2Co(SCN)_2$. Rosarothe Nadeln (SAND, *B.* **36**, 1447).

S. 654, Z. 24 v. o. statt: „1897 [2]" lies: „125".

Phenylhydrazin-Anilin-Metallsalze $2C_6H_8N_2 + 5C_6H_7N + 3ZnBr_2$. Nadeln (Mo., *C. r.* **128**, 1336). — $2C_6H_8N_2 + C_6H_7N + ZnJ_2$. Nadeln. Schmelzp.: 180°. Löslich in Alkohol und Aether, ziemlich löslich in Wasser, Chloroform und Benzol (Mo.). — $5C_6H_8N_2 + 3C_6H_7N + 2Cd(NO_3)_2$. Schmelzp.: 195° (unter Zersetzung) (Mo.). — $2C_6H_8N_2 + C_6H_7N + NiSO_4 + 2H_2O$. Weisslichgrünes Krystallpulver (Mo.).

Nitrosophenylhydroxylamin-Phenylhydrazin $C_6H_8N_2.C_6H_6N_2O_2$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 109—110° (BA., *B.* **31**, 578).

Phenylhydrazin-α-Naphtylaminzinkjodid $2C_6H_8N_2 + C_{10}H_9N + ZnJ_2$. Nadeln (Mo., *C. r.* **128**, 1337). — Phenylhydrazin-β-Naphtylaminzinkjodid $4C_6H_8N_2 + 2C_{10}H_9N + 3ZnJ_2$ (Mo.).

Verbindungen mit Phenolen* (*S. 654*). Verbindung mit Pentachlorphenol $C_6H_8N_2.C_6HOCl_5$. Nadeln. Schmelzp.: 114—115° (JAMBON, *Bl.* [3] **23, 829). — Verbindung mit Trinitrothymol $C_6H_8N_2.C_{10}H_{11}O_7N_3$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 145° (unter Zersetzung) (MALDOTTI, *G.* **30** II, 369). — Verbindung mit Dioxydinikotinsäureester *s. S. 129.*

S. 654, Z. 23 v. u. statt: „2198" lies: „2195".

Verbindung mit Triphenylcarbinol $(C_6H_5)_3C.OH, C_6H_5.NH.NH_2$. *B.* Durch Vermischen molekularer Mengen der Componenten oder durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Triphenylbrommethan bei Gegenwart von Wasser (TSCHITSCHIBABIN, *B.* **35**, 4008). — Klare Krystalle (aus Aether oder Benzol). Schmelzp.: 86°. Oxydirt sich langsam an der Luft.

Diphenylglyoxim-Phenylhydrazin *s. Hptw. Bd. IV, S. 785.*

Verbindungen von Phenylhydrazin mit Chloranilsäure $C_{18}H_{18}O_4N_4Cl_2 = C_6Cl_2O_2(OH.C_6H_5.NH.NH_2)_2$. *α-Verbindung.* *B.* Eine Lösung von 2,45 g Chloranilsäure in 150 g absolutem Alkohol wird mit einer Lösung von 2,16 g Phenylhydrazin in 20 ccm absolutem Alkohol versetzt (IMBERT, DESCOMPS, *Bl.* [3] **21**, 72). Voluminöser perlgrauer Niederschlag. Bei Einwirkung von 90%igem Alkohol entsteht die isomere β-Verbindung. — *β-Verbindung.* *B.* Eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Chloranilsäure in 80%igem Alkohol wird tropfenweise mit einer Lösung von 8 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in 80%igem Alkohol versetzt (D., *C. r.* **127**, 665). Violettbraune rhombische Prismen.

Verbindungen von Phenylhydrazin mit Bromanilsäure $C_{18}H_{18}O_4N_4Br_2 = C_6O_2Br_2(OH.C_6H_5.NH.NH_2)_2$. *α-Verbindung.* *B.* Eine Lösung von 3,84 g Bromanilsäure in 150 ccm absolutem Alkohol wird mit einer Lösung von 2,16 g Phenylhydrazin in 20 ccm Alkohol behandelt (D., *Bl.* [3] **21**, 366). Hellrother voluminöser Niederschlag. — *β-Verbindung.* *B.* Bei Einwirkung von 90%igem Alkohol auf die α-Verbindung (s. o.) (D., *Bl.* [3] **21**, 367). Braunviolette Prismen.

*Chlorphenylhydrazin $C_6H_7N_2Cl$ = $C_6H_4Cl.NH.NH_2$ (*S. 655*). a) *o-Chlorderivat (*S. 655*). Schmelzp.: 47° (Ponzio, *G.* **29** I, 281 Anm.).

b) *m-Chlorderivat (*S. 655*) Kp_{18}: 165° (Gomberg, Campbell, *Am. Soc.* **20**, 786).

c) *p-Chlorderivat (*S. 655*). Schmelzp.: 88° (Voswinckel, *B.* **34**, 2351).

*Bromphenylhydrazin $C_6H_7N_2Br = C_6H_4Br.NH.NH_2$ (*S. 655*). a) *p-Bromderivat (*S. 655*). *Darst.* Durch Kochen von Aceton-p-Bromphenylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 765) mit Salzsäure am Rückflusskühler (Ferer, *Am.* **21**, 29). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 105—106°.

b) m-Bromderivat. Farblose Flüssigkeit (Gomberg, Campbell, *Am. Soc.* **20**, 788).

*N-Nitrosophenylhydrazin $C_6H_7ON_3$ = $C_6H_5N(NO).NH_2$ (*S. 655—656*). Beim Einleiten von salpetriger Säure in die ätherische Lösung scheidet sich Benzoldiazoniumnitrat ab (Rügheimer, *B.* **33**, 1718). Wird von Sulfiten in Salze der Phenylhydrazin-b-Sulfonsäure (S. 475) übergeführt (Voswinckel, *B.* **34**, 2352). Bei der Einwirkung von Acetaldehydammoniak entsteht Benzolazoacetaldoxim (V., *B.* **32**, 2481; **35**, 689; vgl. Bamberger, *B.* **35**, 758).

*Nitrophenylhydrazin $C_6H_7O_2N_3$ = $NO_2.C_6H_4.NH.NH_2$ (*S. 656*). a) *o-Nitroderivat (*S. 656*). *Azimidol $C_6H_5ON_3$ = (*S. 656*). *Darst.* Man reibt o-Nitrophenylhydrazin oder dessen Chlorhydrat (Hptw. Bd. IV, S. 656) mit wenig Wasser an und versetzt solange mit ungefähr 25%iger Kalilauge, bis Lösung eingetreten ist; alsdann fällt man mit conc. Salzsäure (Zincke, Schwarz, *A.* **311**, 332). — Weisse Nadeln (aus heissem Wasser). Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in kaltem Wasser, kaum löslich in Aether und Benzol. Geht durch Reduction in Aziminobenzol über. $KMnO_4$ oxydirt zur 1-Oxy-1,2,3-Triazoldicarbonsäure(4,5). Reagirt nicht mit Acetanhydrid, giebt aber mit Acetylchlorid eine chlorhaltige Verbindung. Die wässerige Lösung invertirt rasch Rohrzucker beim Kochen. Giebt mit den Alkalien sehr leicht lösliche Salze, welche die Leitfähigkeit von Salzen einbasischer Säuren zeigen.

b) *p-Nitroderivat (*S. 656*). *B.* {.... (Pergotti, *B.* [2] **25**, 119; Bamberger, ...}; Chem. Fabr. Schering, D.R.P. 62004; *Frdl.* **III**, 50). — Beim Erhitzen von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin oder Aceton-p-Nitrophenylhydrazon mit $ZnCl_2$ auf 185° entsteht 2,4-Dichloranilin. Conc. Salzsäure liefert bei 200° ein Product, aus welchem p-Chloranilin isolirt werden konnte; mit verdünnter Salzsäure bei 120—130° bilden sich Nitrobenzol und p-Nitranilin (Hyde, *B.* **32**, 1816). Verwendung zum Nachweis bezw. zur Abscheidung von Aldehyden und Ketonen: B., *B.* **32**, 1806; H., *B.* **32**, 1810. — Pikrat $C_6H_7O_2N_3.C_6H_3O_7N_3$. Rothe Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 119—120°. Löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aceton; unlöslich in Ligroïn und Benzol (H., *B.* **32**, 1810).

Phenylhydrazinsulfonsäure $HO_3S.C_6H_4.NH.NH_2$ u. s. w. *s. Hptw. Bd. IV, S. 734 bis 736 und Spl. Bd. IV, S. 475.*

*Alkylderivate des Phenylhydrazins (*S. 657—660*). **Methyljodidverbindung** $C_{13}H_{19}N_4J$ = $(C_6H_5.N_2H_3)_2CH_3J$. *B.* Durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. CH_3J auf 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in ätherischer Lösung innerhalb einer Kältemischung (Genvresse, Bourcet, *C. r.* **128**, 565). — Nadeln. Schmelzp.: 125° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Wird von KOH zersetzt, reducirt Fehling'sche Lösung u. s. w.

*Methylphenylhydrazin $C_7H_{10}N_2$ (*S. 657*). a) *a,a-Methylphenylhydrazin $NH_2.N(CH_3)(C_6H_5)$ (*S. 657*). Giebt bei der Condensation in salzsaurer Lösung mit Methylal einen grünen Farbstoff $C_{17}H_{19}N_4Cl$ (Goldschmidt, D.R.P. 92470; *Frdl.* **IV**, 1060). Giebt nur mit Ketosen Osazone, während Aldosen Hydrazone liefern (Neuberg, *B.* **35**, 959, 2626).

b) a,b-Methylphenylhydrazin $C_6H_5.NH.NH.CH_3$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1501 und Spl. dazu.*

Phtaliminomethylphenylhydrazin $C_6H_4(CO)_2N.CH_2.NH.NH.C_6H_5$ *s. Spl. zu Bd. IV, S. 478.*

Dimethylphenylhydraziniumjodid $C_8H_{13}N_2J = C_6H_5.N_2H_2(CH_3)_2J$. *B.* Durch Einwirkung von 2 Mol. JCH_3 auf 1 Mol. Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung bei starker Abkühlung (Ge., B., *C. r.* **128**, 565). — Monokline Prismen. Schmelzp: 122°. Löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Wird von heisser conc. Kalilauge nicht verändert. Reducirt nicht Fehling'sche Lösung.

Aethyljodidverbindung des Phenylhydrazins $C_{14}H_{21}N_4J$ = $(C_6H_5.N_2H_3)_2C_2H_5J$. Schmelzp.: 27°. Löslich in Alkohol (Ge., B., *C. r.* **128**, 566).

*Aethylphenylhydrazin $C_8H_{12}N_2$ (*S. 658*). a) *a,a-Aethylphenylhydrazin $C_6H_5.N(C_2H_5).NH_2$ (*S. 658*). *B.* Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzoldia-

zoniumchlorid bei —15—18° neben anderen Producten (BAMBERGER, TICHWINSKY, *B.* **35**, 4183).

b) *a,b-Aethylphenylhydrazin $C_6H_5.NH.NH.C_2H_5$ (*S. 658*). *B.* Durch Einwirkung von Aethyljodid auf in Xylol suspendirtes Natrium-Formylphenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 663, Z. 1 v. o.) und Verseifung des Products (Höchster Farbw., D.R.P. 57994; *Frdl.* **III**, 24).

S. 659, Z. 13 v. u. statt: „274°" lies: „145°".

a,b-Diäthylphenylhydrazin $C_{10}H_{16}N_2 = C_6H_5.N(C_2H_5)NH.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzoldiazoniumchlorid bei —15—18°, neben symm. Diäthylbenzidin und a,b-Aethylphenylhydrazin (s. o.) (BA., T., *B.* **35**, 4185). — Farbloses, ätherisch riechendes Oel. Kp_{13}: 111—115°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, schwer in Wasser. Reducirt FEHLING'sche Lösung nicht. Giebt, in viel verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Bichromat eine rothe, beim Umschütteln grünbraun werdende Färbung; auf Zusatz von mehr Bichromat scheiden sich dunkle Flocken ab. Giebt mit verdünnter $FeCl_3$-Lösung eine gelbweisse Färbung. Liefert durch Reduction mit Natrium und Alkohol Aethylanilin und Aethylamin.

Diäthylphenylhydraziniumjodid $C_{10}H_{17}N_2J = C_6H_5.N_2H_2(C_2H_5)_2J$. Schmelzp.: 116° (unter Zersetzung). Unlöslich in Alkohol (GE., B., *C. r.* **128**, 566).

Nitrosamin des a,b-Diäthylphenylhydrazins $C_{10}H_{15}ON_3 = C_6H_5.N(C_2H_5).N(NO).C_2H_5$. Gelbes in Wasser kaum lösliches Oel. Zeigt LIEBERMANN's Reaction (BA., T., *B.* **35**, 4187). Liefert bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure neben Aethylhydrazin Aethylanilin (HARRIES, *B.* **36**, 203).

Propyljodidverbindung des Phenylhydrazins $C_{15}H_{23}N_4J = (C_6H_5.NH.NH_2)_2C_3H_7J$. *B.* Durch Einwirkung von n-Propyljodid auf Phenylhydrazin in stark abgekühlter ätherischer Lösung (ALLEIN LE CANU, *C. r.* **129**, 106). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 122°.

Butyljodidverbindung $C_{16}H_{25}N_4J = (C_6H_5.NH.NH_2)_2C_4H_9J$. *B.* Durch Einwirkung von n-Butyljodid auf Phenylhydrazin in stark abgekühlter ätherischer Lösung (A. LE C., *C. r.* **129**, 106). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 126°.

S. 659, Z. 31 v. o. statt: „276°" lies: „262°".

Asymm. Cyclopentenylphenylhydrazin $C_{11}H_{14}N_2 = (C_5H_7)(C_6H_5)N.NH_2$. *B.* Durch Reduction der Nitrosoverbindung des Anilinocyclopentens (vgl. Spl. Bd. II, S. 155) mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung (NÖLDECHEN, *B.* **33**, 3351). — Oel. — Chlorhydrat. Schuppchen aus Alkohol. Schmelzp.: 215—217° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Aether.

***Aethylenbisphenylhydrazin** $C_{14}H_{18}N_4 = [C_6H_7N_2.CH_2-]_2$ (*S. 659—660*). b) Symm. Aethylenbisphenylhydrazin $[C_6H_5.NH.NH.CH_2-]_2$. *B.* Durch Reduction des Phenylhydrazinoacetaldehydphenylhydrazons (S. 480) mit Natriumamalgam (FASER, *Am.* **21**, 60). — Nadeln. Schmelzp.: 100°.

Bisphenylhydrazo-Hexamethylen *s. Hptw. Bd. IV, S. 783, Z. 1 v. o.*

S. 660, Z. 12 v. u. statt: „$C_{16}H_{27}N_3O_6$" lies: „$C_{16}H_{29}N_3O_6$".

***Säurederivate des Phenylhydrazins** (*S. 661—742*). *B.* Durch Zusammenbringen der niederen Fettsäuren mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur entstehen die Phenylhydrazinsalze der Säuren, welche beim Erhitzen in die Phenylhydrazide übergehen (AUTENRIETH, *B.* **34**, 170).

Die symm. Acylhydrazine $R.CO.NH.NH.C_6H_5$ reagiren mit Carbaminsäurechlorid (Spl. Bd. I, S. 711) unter Bildung von Phenyloxytriazolen $\begin{matrix} N:C(R) \\ C_6H_5N-CO \end{matrix}\!\!>\!NH$, wenn das Radical R nicht negativen Charakter besitzt (wie $C_6H_5.CH:CH$) (RUPE, METZ, *B.* **36**, 1092).

Phenylhydrazin-N-Sulfonsäure *s. Hptw. Bd. IV, S. 734 und Spl. Bd. IV, S. 475 sub a.*

Phosphorsäuresalolester-Bisphenylhydrazid $C_{25}H_{23}O_4N_4P = C_6H_5O.OC.C_6H_4.O.PO(NH.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Salol-O-Oxychlorphosphin (Spl. Bd. II, S. 891) und Phenylhydrazin (MICHAELIS, KERKHOF, *B.* **31**, 2178). — Nadeln. Schmelzp.: 170°.

Phosphorsäuredimethylamid-Bisphenylhydrazid $C_{14}H_{20}ON_5P = (CH_3)_2NPO(N_2H_2.C_6H_5)_2$. *B.* Bei Einwirkung von 4 Mol. Phenylhydrazin auf 1 Mol. des Dimethylamin-Oxychlorphosphins in Aether (M., *A.* **326**, 181). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 194—195°.

Phosphorsäureäthylamid-Bisphenylhydrazid $C_{14}H_{20}ON_5P = C_2H_5NH.PO(N_2H_2.C_6H_5)_2$. Schmelzp.: 153° (M., *A.* **326**, 173).

Phosphorsäurediäthylamid-Bisphenylhydrazid $C_{16}H_{24}ON_5P = (C_2H_5)_2N.PO(N_2H_2.C_6H_5)_2$. Weisse Krystalle. Schmelzp.: 184—185° (M., *A.* **326**, 184).

Phosphorsäure-n-propylamid-Bisphenylhydrazid $C_{15}H_{22}ON_5P = C_3H_7.NH.PO(N_2H_3.C_6H_5)_2$. Schmelzp.: 151° (M., *A.* **326**, 174).

Phosphorsäuredi-n-propylamid-Bisphenylhydrazid $C_{18}H_{28}ON_5P = (C_3H_7)_2N.PO(N_2H_2.C_6H_5)_2$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 164° (M., Gmeiner, *A.* **326**, 185).

Phosphorsäureisobutylamid-Bisphenylhydrazid $C_{16}H_{24}ON_5P = C_4H_9.NH.PO(N_2H_3.C_6H_5)_2$. Schmelzp.: 141° (M., *A.* **326**, 174).

Phosphorsäure-n-amylamid-Bisphenylhydrazid $C_{17}H_{26}ON_5P = C_5H_{11}.NH.PO(NH.NH.C_6H_5)_2$. Schmelzp.: 122° (M., *A.* **326**, 174).

Phosphorsäuremethylanilid-Bisphenylhydrazid $C_{19}H_{22}ON_5P = (C_6H_5)(CH_3)N.PO(NH.NH.C_6H_5)_2$. Schmelzp.: 148° (M., Danziger, *A.* **326**, 255).

S. 662, Z. 30 v. u. statt: „**Thiophosphorylhydrazid**" *lies:* „**Thiophosphorylphenylhydrazid**".

Thiophosphorsäuremonophenylester-Bisphenylhydrazid $C_{18}H_{19}ON_4SP = C_6H_5O.PS(NH.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von Phenylthiophosphorsäuredichlorid (Spl. Bd. II, S. 850) mit Phenylhydrazin in ätherischer Lösung (Autenrieth, Hildebrandt, *B.* **31**, 1104). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 136°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Thiophosphorsäureisobutylamid-Bisphenylhydrazid $C_{16}H_{24}N_5SP = C_4H_9.NH.PS(NH.NH.C_6H_5)_2$. Schmelzp.: 129° (M., Müller, Mentzel, *A.* **326**, 205).

a) **Derivate der Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff (S. 662—671).*

***Formylphenylhydrazin** $C_7H_8ON_2 = C_6H_5.NH.NH.CHO$ (*S. 662—663*). *B.* In der Kälte aus Phenylhydrazin und überschüssiger Ameisensäure (Leighton, *Am.* **20**, 677). — *Darst.* Aequimolekulare Mengen von Phenylhydrazin und Ameisensäureester (Spl. Bd. I, S. 141) erwärmt man 3 Stunden auf 60°; Ausbeute: 82% (Baidakowski, Reformatski, *Ж.* **35**, 62; *C.* **1903** I, 829). — Schmelzp.: 145° (B., R.). Entwickelt beim Erwärmen mit Kalk bis 230° nur spurenweise Ammoniak (Brunner, *M.* **18**, 528). Condensation mit Acetessigester: Stolz, *J. pr.* [2] **55**, 166.

2-Benzoylimino-3-Phenylthiobiazolin(?) $C_{15}H_{11}ON_3S = \begin{matrix} C_6H_5.N\text{——}N \\ C_6H_5.CO.N:C.S.CH \end{matrix}$ (?)

B. Aus Formylphenylhydrazin (s. o.) und Benzoylrhodanid durch Erhitzen zum Schmelzen neben 1,3-Diphenyl-5-Mercaptotriazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1158); letzteres entfernt man durch Behandlung des Reactionsproductes mit kalter verdünnter Natronlauge (Wheeler, Beardsley, *Am.* **27**, 269). — Prismen. Schmelzp.: 119—120°. Leicht zersetzlich durch Kochen mit verdünnten Alkalien oder Säuren.

Nitroso-Formylphenylhydrazin $C_7H_7O_2N_3 = C_6H_5.N(NO).NH.CHO$. *B.* Durch Zufügen von 150 ccm bis zur Eisbildung abgekühlter, zweifach normaler Schwefelsäure zu einer ebenfalls stark gekühlten, mit 10 g Nitrit versetzten Lösung von 13,6 g Formylphenylhydrazin (s. o.) in 100 ccm ca. zweifach normaler Natronlauge (Wohl, *B.* **33**, 2759; Wo., Schiff, *B.* **35**, 1901). — Schmelzp.: 84—85° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in verdünnten wässerigen Alkalien und organischen Solventien, ausser Petroleumäther, unlöslich in Wasser. Wird von Natriumamalgam in Alkohol zu Formylphenyltriazan (als Benzylidenderivat isolirt) reducirt.

Formyl-p-Nitrophenylhydrazin $C_7H_7O_3N_3 = NO_2.C_6H_4.NH.NH.CHO$. Strohgelbe Nadeln. Schmelzp.: 182°. Leicht löslich, in Natronlauge mit intensiv rother Farbe löslich (Hyde, *B.* **32**, 1810).

***Acetylphenylhydrazin** $C_8H_{10}ON_2$ (*S. 663—664*). a) *a,b-Acetylphenylhydrazin $C_6H_5.NH.NH.CO.CH_3$ (*S. 663—664*). *B.* Aus Nitroacetaldehydphenylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 1374) durch Spaltung mit alkoholischem Alkali (Bamberger, *B.* **31**, 2630). In der Kälte aus Phenylhydrazin und überschüssigem Eisessig (Leighton, *Am.* **20**, 677). In geringer Menge aus äquimolekularen Mengen von Phenylhydrazin und Essigester im Einschmelzrohre bei 170° (Baidakowski, Slepak, *Ж.* **35**, 71; *C.* **1903** I, 829). — *Darst.* Durch Mischen von Phenylhydrazin mit Thioessigsäure (Pawlewski, *B.* **31**, 662). — Schmelzp.: 128—130°. Ist gegen NaSH in absolut alkoholischer Lösung bei 220° noch beständig (Ahrens, Rilly, *C. r.* **136**, [illegible]). Verbindet sich nicht mit H_3PO_4 (Raikow, Schtarbanow, *Ch. Z.* **25**, [illegible]). Condensation mit Acetessigester: Stolz, *J. pr.* [2] **55**, 164. Einwirkung von Formaldehyd + Salzsäure: Goldschmidt, *Ch. Z.* **26**, 606.

b) *a,a-Acetylphenylhydrazin $C_6H_5.N(CO.CH_3).NH_2$ (*S. 664*). Isomerisirt sich nicht beim Erhitzen auf 180° (Busch, Frey, *B.* **36**, 1364). Einwirkung von $COCl_2$: B., Fr., *B.* **36**, [illegible] Anm.

Nitroso-Acetylphenylhydrazin $C_8H_9O_2N_3 = C_6H_5.N(NO).NH.CO.CH_3$. *B.* Durch Zufügen einer gesättigten Lösung von 18 g Natriumnitrit zu einer Lösung von 12 g

a,b-Acetylphenylhydrazin (S. 424) in 45 ccm Alkohol + 15 ccm 33%iger Kalilauge und Vermischen mit 38,5 ccm fünffach normaler, auf 120 ccm verdünnter Schwefelsäure unter guter Kühlung (WOHL, SCHIFF, *B.* **35**, 1902). — Schmelzp.: 68° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Zersetzt sich bald.

***Acetyl-p-Bromphenylhydrazin** $C_8H_9ON_2Br$ = $CH_3.CO.NH.NH.C_6H_4Br$ (*S. 664*). *B.* Aus a,b-Acetylphenylhydrazin (S. 424) durch Bromiren (FREER, *Am.* **21**, 41). — Schmelzpunkt: 161°. Durch HgO wird es zu einem rothen Oel oxydirt.

***Acetyl-Nitrophenylhydrazin** $C_8H_9O_3N_3$ = $CH_3.CO.NH.NH.C_6H_4.NO_2$ (*S. 664*). c) *p-Nitroderivat (*S. 664*). Schmelzp.: 205,5—206°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, sehr wenig in Benzol. Löst sich in verdünntem Alkali mit tiefrother Farbe (HYDE, *B.* **32**, 1811). — $Na.C_8H_8O_3N_3$. Rothes Pulver.

S. 665, Z. 1 v. o. statt: „$C_8H_8N_2O_2$" lies: „$C_8H_8N_2O_2Br$".

***Methyl-Acetylphenylhydrazin** $C_9H_{12}ON_2$ (*S. 665*). b) Acetylverbindung des symm. Methylphenylhydrazins $C_6H_5.NH.N(CH_3).CO.CH_3$. *B.* Bei der Zersetzung des Trimethylaminoantipyriniumhydroxyds durch Wasser (EBERT, REUTER, *Ch. Z.* **25**, 44). — Weisse Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 94°.

a,b-Dimethyl-b-Acetyl-p-Nitrophenylhydrazin $C_{10}H_{13}O_3N_3$ = $NO_2.C_6H_4.N(CH_3).N(CH_3)(CO.CH_3)$. *B* Aus Acetyl-p-Nitrophenylhydrazin (s. o.) und CH_3J + Natriummethylat in Methylalkohol (H., *B.* **32**, 1812). — Gelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 160—161°. Löslich in Alkohol, Wasser und Benzol.

***Aethyl-Acetylphenylhydrazin** $C_{10}H_{14}ON_2$ = $C_6H_5.N(C_2H_5)NH.CO.CH_3$ (*S. 665*). {.... (PHILIPS, *A.* **252**, 278}; vgl. PH., DIEHL, D.R.P. 51597; *Frdl.* II, 530).

***Aethylenbisacetylphenylhydrazin** $C_{18}H_{22}O_2N_4$ = $C_2H_4[N(C_6H_5).NH.CO.CH_3]_2$ (*S. 665, Z. 27 v. o.*). {*B.* .... (BURCHARD, ...}; MICHAELIS, D.R.P. 51964; *Frdl.* II, 531).

***Diacetylphenylhydrazin** $C_{12}H_{12}O_2N_2$ = $C_6H_5.N(C_4H_5O).NH.C_2H_3O$ (*S. 665*). *B.* Durch Condensation von Acetessigäther mit a,b-Acetylphenylhydrazin (S. 424) in Toluol bei Gegenwart von PCl_3 neben anderen Producten (ST., *J. pr.* [2] **55**, 164).

***a-Chloracetyl-b-Acetylphenylhydrazin** $C_{10}H_{11}O_2N_2Cl$ = $CH_2Cl.CO.N(C_6H_5).NH.CO.CH_3$ (*S. 666, Z. 1 v. o.*). Einwirkung von Phenylhydrazin und Anilin: RUPE, HEBERLEIN, RÖSLER, *A.* **301**, 81.

Phenylglycinylphenylhydrazin $C_{14}H_{15}ON_3$ = $C_6H_5.NH.CH_2.CO.N(C_6H_5).NH_2$. *B.* Aus seinem Acetylderivat (s. u.) durch verdünnte Schwefelsäure in alkoholischer Lösung (RU., HE., RÖ., *A.* **301**, 83). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 153—154°.

***Verbindungen** $C_{16}H_{17}O_2N_3$ (*S. 666*). a) *Acetyl-Phenylglycinylphenylhydrazin $C_6H_5.NH.CH_2.CO.N(C_6H_5).NH.CO.CH_3$ (*S. 666, Z. 5 v. o.*). Liefert bei der Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure Phenylglycinylphenylhydrazin (s. o.) (RU., HE., RÖ., *A.* **301**, 82).

N-Nitrosoderivat $C_{16}H_{16}O_3N_4$ = $C_6H_5.N(NO).CH_2.CO.N(C_6H_5).NH.CO.CH_3$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 98° (RU., H., RÖ., *A.* **301**, 83).

b) *Die im Hptw. Bd. IV, S. 666, Z. 9—13 v. o. aufgeführte Verbindung ist hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. IV, S. 739, Z. 9 v. o.*

Hippurylphenylhydrazin und Derivate *s. Hptw. Bd. IV, S. 670.*

Diacetyl-Methylphenylhydrazin $C_{11}H_{14}O_2N_2$ = $C_6H_5.N(CO.CH_3).N(CH_3).CO.CH_3$. *B.* Aus der Acetylverbindung des symm. Methylphenylhydrazins (s. o.) durch Eisessig und Essigsäureanhydrid (E., REUTER, *Ch. Z.* **25**, 44). — Weisse Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 76—77°.

Triacetyl-p-Nitrophenylhydrazin $C_{12}H_{13}O_5N_3$ = $NO_2.C_6H_4.N(CO.CH_3).N(CO.CH_3)_2$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von p-Nitrophenylhydrazin (S. 422) mit Essigsäureanhydrid + etwas Natriumacetat auf 170—180° (HYDE, *B.* **32**, 1812). — Nadeln. Schmelzp.: 179—180°. Löslich in Alkohol, heissem Wasser, Benzol und Eisessig.

***Propionylphenylhydrazin** $C_9H_{12}ON_2$ = $C_6H_5.NH.NH.CO.C_2H_5$ (*S. 666*). *B.* In der Kälte aus Phenylhydrazin und überschüssiger Propionsäure (Spl. Bd. I, S. 150) (LEIGHTON, *Am.* **20**, 677). Aus Nitropropionaldehydphenylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 1375) durch Spaltung mit Natronlauge (BAMBERGER, *B.* **31**, 2632). — Schmelzp.: 160° bis 160,5° (corr.).

*S. 666, Z. 24 v. u. füge hinzu: „Schmelzp.: 86—87° (Bruner, M. **17**, 484)".*

***Verbindung** $C_{15}H_{16}ON_4$ = $C_6H_5.NH.N:C(CH_3).CO.NH.NH.C_6H_5$ (*S. 666, Z. 20 v. u.*). *Der Artikel ist hier zu streichen. Vgl.* **Phenylhydrazonbrenztraubensäurephenylhydrazid**, *Hptw. Bd. IV, S. 689, Z. 12 v. u. und Spl. S. 452.*

***a,b-n-Butyrylphenylhydrazin** $C_{10}H_{14}ON_2$ = $C_6H_5.NH.NH.CO.CH_2.CH_2.CH_3$ (*S. 666*). *B.* Aus Buttersäureanhydrid (Hptw. Bd. I, S. 463) oder Essigbuttersäureanhydrid und Phenylhydrazin (AUTENRIETH, *B.* **34**, 178). Aus Phenylhydrazin und Buttersäureanhydrid in Aether (RUPE, METZ, *B.* **36**, 1098). Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin

auf O-Butyrylacetylessigsäuremethylester, neben 1-Phenyl-3-Methylpyrazolon (S. 328) (Bongert, *C. r.* **132**, 974). — Schmelzp.: 102° (B.); 103° (A.).

***Isobutyrylphenylhydrazin** $C_{10}H_{14}ON_2$ (*S. 666*). a) *a,b-Derivat $C_6H_5.NH.NH.CO.CH(CH_3)_2$ (*S. 666*). *B.* In der Kälte aus Phenylhydrazin und überschüssiger Isobuttersäure (Spl. Bd. I, S. 152) (Leighton, *Am.* **20**, 678). — Rechtwinkelige Täfelchen (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 142—143°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

***a,b-Isovalerylphenylhydrazin** $C_{11}H_{16}ON_2 = C_6H_5.NH.NH.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$ (*S. 667*). *B.* In geringer Menge aus äquimolekularen Mengen von Phenylhydrazin und Isovaleriansäureester (Spl. Bd. I, S. 154) im Einschlussrohre bei 210—220° (Baidakowski, Slepak, *Ж.* **35**, 71; *C.* **1903** I, 820). — Schmelzp.: 112—112,5° (corr.) (Bamberger, *B.* **31**, 2635); 110—111° (Autenrieth, *B.* **34**, 174, 180).

Isobutylacetyl-Phenylhydrazin $C_{12}H_{18}ON_2 = C_6H_5.N_2H_2.CO.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylhydrazin und überschüssiger Isobutylessigsäure (Spl. Bd. I, S. 156) in der Kälte (Leighton, *Am.* **20**, 678). — Krystalle (aus heissem Ligroïn). Schmelzp.: 144° bis 145°. Fast unlöslich in heissem Wasser, löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem, leicht löslich in heissem Ligroïn.

Heptanoylphenylhydrazin $C_{13}H_{20}ON_2 = C_6H_5.N_2H_2.CO.C_6H_{13}$. *B.* Aus Phenylhydrazin und überschüssiger n-Heptylsäure (Spl. Bd. I, S. 156) in der Kälte (Leighton, *Am.* **20**, 678). — Prismen (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 103—104°. Fast unlöslich in heissem Wasser, leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol.

n-Caprylphenylhydrazin (vgl. Spl. Bd. I, S. 157) $C_{14}H_{22}ON_2 = C_6H_5.NH.NH.C_8H_{15}O$. Blättchen. Schmelzp.: 102—104° (Autenrieth, *B.* **34**, 183).

b-Crotonyl-a-Phenylhydrazin $C_{10}H_{12}ON_2 = C_6H_5.NH.NH.CO.CH:CH.CH_3$. *B.* Aus Phenylhydrazin und Crotonylchlorid (Spl. Bd. I, S. 189) in Aether (Rupe, Metz, *B.* **36**, 1100). — Schuppen aus Essigester. Schmelzp.: 190°. Liefert mit Harnstoffchlorid (Spl. Bd. I, S. 711) nur kleine Mengen 1-Phenyl-3-Propenyl-5-Oxytriazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1121).

β-Chlorcrotonyl-Phenylhydrazin (vgl. Spl. Bd. I, S. 189) $C_{10}H_{11}ON_2Cl = \begin{matrix} Cl.C.CH_3 \\ \ddot{\ } \\ H.C.CO.N_2H_2.C_6H_5 \end{matrix}$. Nadeln aus Benzol-Petroleumäther. Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Benzol (Autenrieth, Spiess, *B.* **34**, 197).

β-Chlorisocrotonylphenylhydrazin (vgl. Spl. Bd. I, S. 190) $C_{10}H_{11}ON_2Cl = \begin{matrix} CH_3.CCl \\ \ddot{\ } \\ H.C.CO.N_2H_2.C_6H_5 \end{matrix}$. Blättchen aus Benzol-Petroleumäther. Schmelzp.: 114° (A., S., *B.* **34**, 197).

b-Hexahydrobenzoyl-a-Phenylhydrazin $C_{13}H_{18}ON_2 = C_6H_5.NH.NH.CO.C_6H_{11}$. *B.* Aus Phenylhydrazin und Hexahydrobenzoësäurechlorid (Spl. Bd. II, S. 704) in gekühltem Aether (R., M., *B.* **36**, 1095). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 164°. Liefert mit Harnstoffchlorid (Spl. Bd. I, S. 711) 1-Phenyl-3-Cyclohexyltriazolon(5)-Carbonamid(4) (Spl. zu Bd. IV, S. 1131).

Phenylhydrazinderivat der Oktin(2)-Säure(1) $C_{14}H_{20}O_2N_2$. *B.* Aus der Oktin(2)-Säure(1) und Phenylhydrazin (Moureu, D.R.P. 132802; *Frdl.* IV, 1277) — Schmelzp.: 96°.

***Isolauronolsäurephenylhydrazid** (vgl. Spl. Bd. I, S. 211) $C_{15}H_{20}ON_2 = C_6H_5.NH.NH.CO.C_8H_{13}$ (*S. 667, Z. 33 v. u.*). Trikline Krystalle. Schmelzp.: 180° (Blanc, *A. ch.* [7] **18**, 233).

***Benzoylphenylhydrazin** $C_{13}H_{12}ON_2$ (*S. 667—668*). a) *a,b-Benzoylphenylhydrazin $C_6H_5.NH.NH.CO.C_6H_5$ (*S. 667*). *B.* Durch 12-stdg. Kochen von äquimolekularen Mengen von Phenylhydrazin und Benzoësäureester in geringer Menge (Baidakowski, Slepak, *Ж.* **35**, 68; *C.* **1903** I, 829). — Durch Erhitzen mit Schwefel entsteht Benzenylaminothiophenol (Voswinckel, *B.* **35**, 1946). Condensation mit Acetessigester: Stolz, *J. pr.* [2] **55**, 167.

b) *a,a-Benzoylphenylhydrazin $C_6H_5.N(C_7H_5O).NH_2$ (*S. 667—668*). Durch Erhitzen auf 260° entsteht Benzanilid (Silberrad, *Soc.* **77**, 1190).

Benzoylphenylnitrosohydrazin $C_{13}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5.N(NO).NH.CO.C_6H_5$. Zur Constitution siehe: V., *B.* **35**, 1948. — *B.* Durch Zufügen von conc. wässeriger Nitritlösung zu einer mit 33%iger Salzsäure versetzten alkoholischen Suspension von a,b-Benzoylphenylhydrazin (s. o.) bei 0° (V., *B.* **34**, 2352). — Nädelchen (aus Alkohol + Wasser). Schmelzp.: 110°. Giebt mit conc. Schwefelsäure eine carmoisinrothe Lösung, die sich auf Zusatz von Wasser entfärbt. Löslich in Alkalien. — $Na.C_{13}H_{10}O_2N_3$. Nadeln aus Aceton + Aether.

Acetylbenzamidphenylhydrazonhydrat $C_{15}H_{17}O_2N_3$ = $\begin{matrix}C_6H_5.NH.NH \\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}NH_2 \\ O.CO.CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus Benzamid, Phenylhydrazin und verdünnter Essigsäure (BUHLMANN, EINHORN, *B.* **34**, 3792). — Weisse Nadeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 105°. Liefert beim Kochen mit Salzsäure Essigsäure, Phenylhydrazin und Benzoësäure.

Benzoyl-p-Bromphenylhydrazin $C_{13}H_{11}ON_2Br$ = $Br.C_6H_4.NH.NH.CO.C_6H_5$. *B.* Durch Bromiren von a, b-Benzoylphenylhydrazin (S. 426) (FABER, *Am.* **21**, 88). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 156° (unter Zersetzung).

***Benzoylnitrophenylhydrazin** $C_{13}H_{11}O_3N_3$ = $NO_2.C_6H_4.NH.NH.CO.C_6H_5$ (*S. 668*). c) p-Nitroderivat. *B.* Durch Erhitzen von p-Nitrophenylhydrazin (S. 422) mit Benzoësäureanhydrid auf 100° (HYDE, *B.* **32**, 1811). — Strohgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 193°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Aceton, schwer in heissem Wasser und Toluol; in verdünntem Alkali mit tiefrother Farbe löslich.

m-Brombenzoylphenylhydrazin $C_{13}H_{11}ON_2Br = C_6H_5.NH.NH.CO.C_6H_4Br$. Nadeln. Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform (AUTENRIETH, *B.* **34**, 185).

***Nitrobenzoylphenylhydrazin** $C_{13}H_{11}O_3N_3$ = $NO_2.C_6H_4.CO.NH.NH.C_6H_5$ (*S. 669*). a) *p-Nitroderivat (*S. 669*). Rothgelbe Nadeln (aus viel Benzol). Schmelzp.: 200–201°. Zeigt die BÜLOW'sche Reaction (W. WISLICENUS, DENSCH, *B.* **35**, 765).

b) o-Nitroderivat. *B.* Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Bis-o-nitrobenzoylmalonester (KÖNIG, REISSERT, *B.* **32**, 782, 785). — *Darst.* Aus Phenylhydrazin und o-Nitrobenzoylchlorid in gekühltem Aether (K., R.). — Krystallisirt aus Alkohol in orangegelben und in weissen Nadeln. Durch Erwärmen gehen letztere in erstere über. Schmelzp.: 141°. Leicht löslich in heissem Alkohol, $CHCl_3$, heisser Natronlauge und Ammoniak, schwer in heissem Wasser, Aether und Ligroïn. Geht beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure mit $KMnO_4$-ähnlicher Farbe in Lösung.

c) m-Nitroderivat. Blättchen. Schmelzp.: 205° (A., *B.* **34**, 185).

***a, b-Aminobenzoylphenylhydrazin** $C_{13}H_{13}ON_3$ = $NH_2.C_6H_4.CO.NH.NH.C_6H_5$ (*S. 669*). a) *o-Derivat (*S. 669*). *B.* Durch Reduction von o-Nitrobenzoylphenylhydrazin (s. o.) mit $SnCl_2$ + HCl oder (besser) alkoholischem Schwefelammonium (K., R., *B.* **32**, 786). — *Farblose* Nadeln. Liefert bei der Einwirkung von salpetriger Säure N-1-Phenylisindazolon und etwas N-Anilino-β-Phentriazon.

Phenylhydrazinderivat des Anthranils $C_{13}H_{13}ON_3 = C_6H_4<\!\!\begin{matrix}NH \\ \vdots \\ C(OH).NH.NH.C_6H_5\end{matrix}$ (?) *B.* Aus Anthranil und Phenylhydrazin in Eisessig (BU., E., *B.* **34**, 3792). — Gelbliche prismatische Nädelchen. Schmelzp.: 155° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Aceton, schwer in kaltem Alkohol und Aether. Geht, mit Eisessig gekocht oder trocken destillirt, in das Phenylhydrazon des o-Aminobenzaldehyds (Hptw. Bd. IV, S. 752, Z. 2 v. u.) über.

a, a-o-Aminobenzoylphenylhydrazin $C_{13}H_{13}ON_3$ = $H_2N.C_6H_4.CO.N(NH_2).C_6H_5$. *B.* Aus a-Phenyl-a-o-Nitrobenzoyl-b-Acetylhydrazin (S. 428) durch Zinnchlorür und Salzsäure, oder besser, da hierbei viel Phenylhydrazin abgespalten wird, durch Zerlegung des a-Phenyl-a-o-Aminobenzoyl-b-Acetylhydrazins (S. 428) mit Salzsäure (D: 1,050) (RUPE, RÖSLER, *A.* **301**, 91). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 134°. Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser. Liefert mit Phosgen eine Siebenringverbindung mit drei Stickstoffatomen $C_{14}H_{11}O_2N_3$. — $C_{13}H_{13}ON_3.2HCl.PtCl_4$. Gelbe Nädelchen. Sehr beständig.

b-Benzoyl-o-aminobenzoyl-a-Phenylhydrazin $C_{20}H_{17}O_2N_3$ = $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.CO.NH.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylanthranil und Phenylhydrazin bei 200° (ANSCHÜTZ, SCHMIDT, GREIFFENBERG, *B.* **35**, 3485). — Schmelzp.: 195°.

a-Phenyl-b-Benzoyl-b-Methylhydrazin $C_{14}H_{14}ON_2$ = $C_6H_5.NH.N(CH_3).CO.C_6H_5$. *B.* Durch Reduction des a-Nitrosoderivats (s. u.) mit Zinn und Salzsäure in Alkohol (V., *B.* **35**, 1945). — Prismen (aus Alkohol + Wasser). Schmelzp.: 136°.

a-Phenyl-a-Nitroso-b-Benzoyl-b-Methylhydrazin $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5.N(NO).N(CH_3).CO.C_6H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Benzoylphenylnitrosohydrazins (S. 426) und CH_3J (V., *B.* **35**, 1944). — Gelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 108°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether.

a-Phenyl-b-Benzoyl-a-Aethylhydrazin $C_{15}H_{16}ON_2$ = $C_6H_5.N(C_2H_5).NH.CO.C_6H_5$. *B.* Durch Benzoyliren von a, a-Aethylphenylhydrazin (S. 422–423) (BAMBERGER, TICHWINSKY, *B.* **35**, 4189). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 167–168°. Ziemlich schwer löslich in Aether. Entfärbt in alkoholischer Lösung sodaalkalisches Permanganat momentan.

Benzoyl-a, b-Diäthylphenylhydrazin (vgl. S. 423) $C_{17}H_{20}ON_2$ = $C_6H_5.N(C_2H_5).N(CO.C_6H_5).C_2H_5$. Farblose Rhomboëder aus Aether. Schmelzp.: 59–60°. Wird in alkoholischer Lösung durch Permanganat nicht sehr rasch entfärbt (BA., T., *B.* **35**, 4186).

Dimethyldiphenylcarbazid $C_{15}H_{18}ON_4 = CO[NH.N(CH_3)(C_6H_5)]_2$. *B.* Aus Diphenylcarbonat (Spl. Bd. II, S. 361) und a,a-Methylphenylhydrazin (S. 422) (Cazeneuve, Moreau, *C. r.* **129**, 1256). — Schmelzp.: 149—150°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Aethylencarbonylbisphenylhydrazid $C_{15}H_{16}ON_4 = C_2H_4[N(C_6H_5)NH]_2CO$. *B.* Aus 2 Mol. a,a-Aethylenphenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 659) und 1 Mol. Phosgen in wasserfreiem Aether unter Kühlung (Hirschmann, *A.* **310**, 160). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 199—200°. Schwer löslich in Aether, leicht in heissem Alkohol und Benzol.

2) **Verbindungen mit einem Phenylhydrazinrest und einem Kohlensäurerest* (*S. 672 bis 676*). **Carbonylphenylhydrazin** und sein **Acetylderivat** *s. Hptw. Bd. IV, S. 671.*

Phenylcarbazinsäure, a-Phenylhydrazin-b-Carbonsäure $C_6H_5.NH.NH.CO_2H$ *und Derivate derselben s. Hptw. Bd. IV, S. 737 und Spl. Bd. IV, S. 475—476.*

Phenylazocarbonsäure $C_6H_5.N:N.CO_2H$ *und Derivate s. Hptw. Bd. IV, S. 737—738.*

2,4,6-Tribromphenylcarbazinsäureäthylester $C_6H_2Br_3.NH.NH.CO_2.C_2H_5$ *siehe Hptw. Bd. IV, S. 737.*

a-Phenylhydrazin-a-Carbonsäureäthylester, Phenylhydrazinoameisensäureäthylester $C_9H_{12}O_2N_2 = NH_2.N(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch 2½—3-stdg. Kochen der Acetylverbindung (s. u.) mit verdünnter Schwefelsäure oder durch Zutropfen von Chlorkohlensäureester zur siedenden Lösung von Phenylhydrazin in viel Aether (Rupe, Labhardt, *B.* **32**, 11). — Etwas dickflüssiges Oel, das sich an der Luft rasch bräunt. Kp_{15}: 157°. Leicht löslich, ausser in Wasser und Ligroïn. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung roth. Liefert beim Schmelzen mit Acetamid 3-Phenyl-5-Methyloxbiazolon(2) (s. u.). Durch Einwirkung von $COCl_2$ auf die Aether- oder Benzol-Lösung entsteht Diphenylcarbaziddicarbonsäureester (S. 434). — **Chlorhydrat.** Krystallinische Krusten durch Einleiten von HCl in die ätherische Lösung.

a-Methylphenylhydrazin-b-Carbonsäureäthylester $C_{10}H_{14}O_2N_2 = CH_3.N(C_6H_5).NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus a,a-Methylphenylhydrazin (S. 422) und Chlorkohlensäureester in Aether bei Gegenwart von Pyridin (Busch, Heinrichs, *B.* **33**, 459 Anm.). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 50°. Leicht löslich, ausser in Ligroïn und Wasser.

Diphenylcarbazinsäureäthylester $(C_6H_5)_2N.NH.CO_2.C_2H_5$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 738, Z. 25 v. o.*

Aethylenbisphenylcarbazinsäuremethylester $C_{18}H_{22}O_4N_4 = C_2H_4[N(C_6H_5).NH.CO_2.CH_3]_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen a,a-Aethylenphenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 659) und Chlorkohlensäuremethylester (Hptw. Bd. I, S. 455) in wasserfreiem Aether (Hirschmann, *A.* **310**, 159). — Weisse Krystallblättchen (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 176—177°.

Aethylenbisphenylcarbazinsäureäthylester $C_{20}H_{26}O_4N_4 = C_2H_4[N(C_6H_5).NH.CO_2.C_2H_5]_2$. Weisse Krystalle (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 170—171° (H., *A.* **310**, 158). Unlöslich in Aether und Petroleumäther. Wird weder von wässeriger noch alkoholischer Kalilauge verseift.

b-Acetyl-a-Phenylhydrazin-a-Carbonsäureäthylester $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3.CO.NH.N(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von a,b-Acetylphenylhydrazin (S. 424) mit der äquimolekularen Menge Chlorameisensäureester in Benzol (Rupe, Labhardt, *B.* **32**, 10). — Prismen aus Benzol. Schmelzp.: [illegible]. Ziemlich schwer löslich in Wasser, Ligroïn und Aether, [illegible]. Geht oberhalb 100° unter Abspaltung von Alkohol in 3-Phenyl-5-Methyloxbiazolon(2) (s. u.) über.

b-Acetyl-a-Phenylhydrazin-b-Carbonsäureäthylester, Acetylphenylcarbazinsäureäthylester $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5.NH.N(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 737,* [illegible]

3-Phenyl-5-Methyloxbiazolon(2), Anhydroderivat der b-Acetyl-a-Phenylhydrazin-a-Carbonsäure $C_9H_8O_2N_2 = C_6H_5.N\begin{matrix}CO.O\\N{-}C.CH_3\end{matrix}$ (*S. 672, Z. 7 v. o.*). *B.* Durch [illegible] von b-Acetyl-a-Phenylhydrazin-a-Carbonsäureester (s. o.) oder durch Schmelzen von Phenylhydrazin-a-carbonsäureester (s. o.) mit Acetamid (R., L., *B.* **32**, 10). Aus a,b-Acetylphenylhydrazin (S. 424) und $COCl_2$ durch 1-stdg. Kochen in Benzol (R., L., [illegible]).

[illegible] $\begin{matrix}C_6H_5.N{-}N\\CH_2.O\end{matrix}{>}C.CH_3$.

[illegible] $\begin{matrix}C_6H_5.N{-}N\\CCl_2.O\end{matrix}{>}C.CH_3$.

[illegible] $\begin{matrix}C_6H_5.N.N\\HN:C.O\end{matrix}{>}C.CH_3$.

3-Phenyl-5-Benzyloxbiazolon(2) $C_{15}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.O}{N{=}C.CH_2.C_6H_5}$. *B.* Durch Einwirkung von Phosgen auf in siedendem Benzol gelöstes Phenylessigsäurephenylhydrazid (Hptw. Bd. IV, S. 670) (R., L., *B.* **33**, 245). — Blättchen. Schmelzp.: 68°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Wird von siedender verdünnter Salzsäure, sowie von Alkalien leicht in Phenylessigsäure (Spl. Bd. II, S. 812), Phenylhydrazin und CO_2 gespalten.

***1-Phenylsemicarbazid** $C_7H_9ON_3 = C_6H_5.NH^{(1)}.NH^{(2)}.CO^{(3)}.NH_2^{(4)}$ (*S. 672—673*). *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen von 2-Phenylsemicarbazid (s. u.) auf 160° (neben anderen Producten) (BUSCH, WALTER, *B.* **36**, 1360). — Bildung von Oxytriazolen durch gemeinschaftliche Oxydation mit Aldehyden: YOUNG, ANNABLE, *Soc.* **71**, 200. Pharmakodynamische Eigenschaften: A. LUMIÈRE, L. LUMIÈRE, CHEVROTTIER, *C. r.* **135**, 187.

Phenylazocarbonamid $C_6H_5.N{:}N.CO.NH_2$ *und Derivate s. Hptw. Bd. IV, S. 737—738.*

2-Phenylsemicarbazid $C_7H_9ON_3 = NH_2.N(C_6H_5).CO.NH_2$. *B.* Entsteht in kleiner Menge (0,8 g) durch Kochen seiner 1-Benzalverbindung (4 g) (Spl. zu Bd. IV, S. 750) mit Alkohol und 20%iger Schwefelsäure (B., W., *B.* **36**, 1359). — Nadeln aus Benzol; Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 118—119°. Leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser, sehr wenig in Aether. Stärker basisch als 1-Phenylsemicarbazid (s. o.). Wird von $FeCl_3$ nicht oxydirt. Zeigt die BÜLOW'sche Reaction nicht. Isomerisirt sich bei 160° partiell zu 1-Phenylsemicarbazid, wobei noch eine anderweitige Umwandlung eintritt. — $C_7H_9ON_3.HCl$. Blätter (aus alkoholischer Salzsäure). Schmelzp.: 185—186° (unter Aufschäumen). Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol.

***1-Chlorphenylsemicarbazid** $C_7H_8ON_3Cl = C_6H_4Cl.NH.NH.CO.NH_2$ (*S. 673*). c) *p-Chlorderivat (*S. 673*). *B.* Beim Einleiten von H_2S in die mit $(NH_4)_2S$ versetzte alkoholische Lösung von Chlorphenylazoazocarbonsäureamid (Hptw. Bd. IV, S. 1452, Z. 12 v. u.) (HANTZSCH, SCHULTZE, *B.* **28**, 2081). — Schmelzp.: 232°. Wird durch $KMnO_4$ in Chlorphenylazoazocarbonsäureamid zurückverwandelt.

Nitrophenylsemicarbazid $C_7H_8O_3N_4 = NO_2.C_6H_4.NH.NH.CO.NH_2$. a) m-Nitroverbindung. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 195° (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, schwer in siedendem Aether und Benzol (Y., STOCKWELL, *Soc.* **73**, 372).

b) p-Nitroverbindung. *B.* Aus salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 656) und Kaliumcyanat in Wasser (HYDE, *B.* **32**, 1812). — Gelbe Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 211—212° (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem Alkohol, Wasser und Aceton, schwer in Benzol. Lösung in verdünnter Natronlauge orangeroth.

***Methylphenylsemicarbazid** $C_8H_{11}ON_3$ (*S. 673*). c) a,b-Derivat, 2-Methyl-1-Phenylsemicarbazid $C_6H_5.NH.N(CH_3).CO.NH_2$. *B.* Aus Phenylaminomethylguanidin (vgl. S. 433) durch Einwirkung von Ameisensäure (CUNEO, *G.* **29** I, 28). Aus a,b-Methylphenylhydrazinchlorhydrat (vgl. S. 422) und cyansaurem Kalium (C.). — Blätter aus Wasser. Schmelzp.: 147°.

1-Phenyl-2,4-Dimethylsemicarbazid $C_9H_{13}ON_3 = C_6H_5.NH.N(CH_3).CO.NH.CH_3$. *B.* Durch Aufkochen von 1 g 1-Phenyl-2,4-Dimethylurazol (S. 436) mit 5 ccm 5%iger Natronlauge, neben etwas 1-Phenyl-2-Methylurazol (S. 435) (BUSCH, *B.* **35**, 1564). — Nadeln (aus Benzol-Ligroïn). Schmelzp.: 135—136°. Leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser, schwerer in Aether, schwer in Ligroïn.

***a,c-Aethylphenylsemicarbazid, 1-Phenyl-4-Aethylsemicarbazid** $C_9H_{13}ON_3 = C_6H_5.NH.NH.CO.NH.C_2H_5$ (*S. 673*). *B.* Durch Erhitzen von 2-Phenyl-4-Aethylsemicarbazid (s. u.) auf 165—170° (B., FREY, *B.* **36**, 1377). Aus Phenylhydrazin und Aethylisocyanat (B., F.). — Blättchen aus Aether. Schmelzp.: 151°. Viel schwerer löslich als 2-Phenyl-4-Aethylsemicarbazid.

2-Phenyl-4-Aethylsemicarbazid $C_9H_{13}ON_3 = NH_2.N(C_6H_5).CO.NH.C_2H_5$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Kochen des Dithiokohlensäuredimethylester-2-Phenyl-4-Aethylsemicarbazons (S. 450) mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure (B., F., *B.* **36**, 1376). — Blätter oder Täfelchen aus verdünntem Alkohol; Blättchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 88°. Sehr leicht löslich, ausser in kaltem Wasser. Lagert sich bei 165—170° langsam in 1-Phenyl-4-Aethylsemicarbazid (s. o.) um.

***a,c-Diphenylsemicarbazid, 1,4-Diphenylsemicarbazid** $C_{13}H_{13}ON_3 = C_6H_5.NH.NH.CO.NH.C_6H_5$ (*S. 674*). *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen von 2,4-Diphenylsemicarbazid (S. 432) auf 170—175° (B., F., *B.* **36**, 1368; vgl. B., WALTER, *B.* **36**, 1361). — Schmelzpunkt: 176° (B., SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **67**, 263 Anm.). Bildet mit siedender Ameisensäure eine Formylverbindung (S. 432), die bei 180° in Endooxy-Diphenyldihydrotriazol (S. 434) übergeht (B., SCH., *J. pr.* [2] **67**, 263). Reagirt nicht mit Benzaldehyd. Liefert mit salpetriger

(S. 424) in siedendem Cumol (Kp: 165—175°) (RUPE, LABHARDT, *B.* **33**, 246). — Krystalle (aus Weingeist oder Theerkohlenwasserstoffen). Schmelzp.: 189°. Oxydationsmittel färben die Lösung in conc. Schwefelsäure blau.

1-Benzoyl-1-m-Nitrophenylsemicarbazid $C_{14}H_{12}O_4N_4 = NO_2.C_6H_4.N(CO.C_6H_5).NH.CO.NH_2$. Farblose Tafeln. Schmelzp.: 188—189°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, fast unlöslich in Aether und Benzol (YOUNG, STOCKWELL, *Soc.* **73**, 372).

4-Benzoyl-1-Phenyl-3-Aethylsemicarbazid, Benzoyl-Pseudoäthylphenylsemicarbazid $C_{16}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5.CO.NH.C(O.C_2H_5):N.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Benzoyliminomonothiocarbonsäureäthylester und Phenylhydrazin in Benzollösung (WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* **27**, 268). — Nadeln. Schmelzp.: 136°. Krystallisirt aus Alkohol unverändert. Geht beim Erhitzen auf 140° sowie beim Erhitzen der alkoholischen Lösung mit einigen Tropfen Phenylhydrazin in 1,5-Diphenyl-3-Aethoxytriazol über.

Phenylaminoguanidine $C_6H_5.NH.NH.C(NH_2):NH$ und $C_6H_5.N(NH_2).C(NH_2):NH$ *sowie Derivate derselben s. Hptw. Bd. IV, S. 1221—1226.*

3) **Verbindungen mit einem Phenylhydrazinrest und zwei Kohlensäureresten (S. 676 bis 677).* **Phenylhydrazin-a,b-Dicarbonsäurediäthylester** $C_{12}H_{16}O_4N_2 = C_2H_5.O_2C.NH.N(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus a-Phenylhydrazin-a-Carbonsäureester (S. 430) und Chlorkohlensäureester in gekühlter ätherischer Lösung oder durch Kochen von Phenylcarbazinsäureester (S. 475) mit Chlorkohlensäureester in Benzol (RUPE, LABHARDT, *B.* **32**, 18; vgl. auch BUSCH, HEINRICHS, *B.* **33**, 458). — Dicke Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 58° bis 60°. Sehr leicht löslich. Liefert beim Kochen mit Anilin a,b-Diphenylharnstoff (Spl. Bd. II, S. 186).

Chlorid des Phenylhydrazin-a,b-Dicarbonsäure-b-Aethylesters $C_{10}H_{11}O_3N_2Cl = C_6H_5.N(COCl).NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Eintragen von 10 g Phenylcarbazinsäureäthylester (S. 475) in 65—70 g einer erwärmten 20%igen Lösung von Phosgen in Toluol (B., STERN, *J. pr.* [2] **60**, 238; B., H., *B.* **33**, 460). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 101°. In heissem Wasser leicht löslich. Durch verdünnte kalte Kalilauge oder durch Destillation entsteht 3-Phenyl-5-Aethoxybiazolon(2) (S. 312). Liefert mit Ammoniak 3-Phenyl-5-Aethoxybiazolon, mit primären Aminen dagegen 2-Phenyl-4-Alkylsemicarbazid-1-Carbonsäureester (s. u.) (B., H., *B.* **34**, 2331).

1-Phenylsemicarbazid-1-Carbonsäureäthylester $C_{10}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5.N(CO_2.C_2H_5).NH.CO.NH_2$. *B.* Aus a-Phenylhydrazin-a-Carbonsäureester (S. 430) und KCNO in verdünnter Essigsäure (RUPE, LABHARDT, *B.* **32**, 12). — *Darst.* Durch Kochen von 1 Phenylsemicarbazid (S. 431) mit Chlorkohlensäureester in Benzol (R., L., *B.* **32**, 12; **36**, 1104; vgl. ACREE, *B.* **35**, 556; WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* **27**, 269). — Nadeln aus Alkohol (2 Vol.) + Benzol (3 Vol.)]. Schmelzp.: 171,5° (WH., BE.). Die Krystalle aus Essigester schmelzen bei 172°, die aus Wasser bei 154° bezw. nach dem Wiedererstarren der Schmelze ebenfalls bei 172° (A.). Leicht löslich in heissem Alkohol, ziemlich schwer in Wasser, Benzol und CCl_4. Mit NaOH, Natriumäthylat oder Acetylchlorid entsteht Phenylurazol (S. 435).

N-Nitrosoderivat $C_{10}H_{12}O_4N_4 = C_6H_5.N(CO_2.C_2H_5).N(NO).CO.NH_2$. Röthlichgelbe Nadeln aus Aether. Schmelzp.: ca. 75° unter Aufschäumen (R., L., *B.* **32**, 18).

2-Phenyl-4-Methylsemicarbazid-1-Carbonsäureäthylester $C_{11}H_{15}O_3N_3 = C_2H_5.O_2C.NH.N(C_6H_5).CO.NH.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von 33%iger wässeriger Methylaminlösung auf das in wenig Alkohol gelöste Chlorid des Phenylhydrazin-a,b-Dicarbonsäure-b-Aethylesters (s. o.) (BUSCH, HEINRICHS, *B.* **34**, 2332). — Nadeln (aus Benzol-Ligroïn). Schmelzp.: 181°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether und heissem Wasser, fast unlöslich in Ligroïn. Wird von verdünnter Natronlauge in 1-Phenyl-4-Methylurazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1101) übergeführt.

2-Phenyl-4-Aethylsemicarbazid-1-Carbonsäureäthylester $C_{12}H_{17}O_3N_3 = C_2H_5.O_2C.NH.N(C_6H_5).CO.NH.C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid des Phenylhydrazin-a,b-Dicarbonsäure-b-Aethylesters (s. o.) und 33%iger wässeriger Aethylaminlösung in Alkohol (B., H., *B.* **34**, 2334). — Nädelchen (aus Benzol-Ligroïn). Schmelzp.: 113°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, Aether und heissem Wasser, fast unlöslich in Ligroïn.

2,4-Diphenylsemicarbazid-1-Carbonsäureäthylester $C_{16}H_{17}O_3N_3 = C_2H_5.O_2C.NH.N(C_6H_5).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus dem Chlorid des Phenylhydrazin-a,b-Dicarbonsäure-b-Aethylesters (s. o.) durch gelindes Erwärmen mit Anilin in conc. alkoholischer Lösung (B., H., *B.* **34**, 2335). Aus Phenylcarbazinsäureäthylester (S. 475) und Phenylisocyanat in Benzol (B., H.). — Prismen mit $\frac{1}{2}C_2H_6O$ (aus Alkohol). Schmelzp.: 123°. Schmilzt alkoholfrei bei 131°. Wird von warmer verdünnter Natronlauge in 1,4-Diphenylurazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1101) übergeführt.

2,4-Diphenyl-4-Methylsemicarbazid-1-Carbonsäureäthylester $C_{17}H_{19}O_3N_3 = C_2H_5.O_2C.NH.N(C_6H_5).CO.N(CH_3).C_6H_5$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 117° (B., *B.* **34**,

200° oder gelindem Erwärmen mit Alkalien (B., *C.* **1901** I, 935). Aus Diphenylcarbazid (S. 428) durch Chlorkohlensäureester und Pyridin in siedendem Benzol (B.). — Weisse Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 264°. Färbt sich mit alkoholischem $FeCl_3$ violett (ACREE, *B.* **35**, 561). Starke Säure; auch in Alkalicarbonaten löslich; wird durch Essigsäure nicht gefällt. Auch die O-Alkyläther besitzen keine basischen Eigenschaften. Gegen siedende Laugen und Säuren beständig. Bei der Methylirung bildet sich stets das N-(2)-Derivat (s. u.) (B., *B.* **35**, 1563 Anm.). — $Ag.C_{14}H_{11}O_2N_4$. Amorpher Niederschlag. Färbt sich bei 188° dunkel. Zersetzt sich bei 204°. Kaum lichtempfindlich (A.).

Nitrosoderivat $C_{14}H_{11}O_3N_5$ =

```
N:C.OH
|      >N.N(NO).C6H5
C6H5.N.CO
```

B. In Eisessig-Alkohol bei —10° durch $NaNO_2$ aus dem Phenyl-Anilinourazol (s. o.) (B., *C.* **1901** I, 935). — Fast farblose Blättchen. Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in fast allen Mitteln. Die Lösungen zersetzen sich schnell.

Methylderivat des 1-Phenyl-4-Anilinourazols $C_{15}H_{14}O_2N_4$. Constitution:

```
C6H5.N—N.CH3
OC    CO
  N.NH.C6H5
```

(B., *B.* **35**, 1562). *B.* Durch Methyljodid und alkoholisches Kali aus Phenyl-Anilinourazol (S. 434—435) beim Kochen unter Druck (B., *C.* **1901** I, 935). — Blätter (aus Alkohol oder Benzol). Schmelzp.: 156° (B., *B.* **34**, 2818). Unlöslich in Wasser. Neutral. Giebt ein Nitrosamin [Gelbliche Blättchen (aus Aether) vom Schmelzpunkt: 89—90°].

Benzylderivat $C_{21}H_{18}O_2N_4 = C_{14}H_{11}O_2N_4(CH_2.C_6H_5)$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Phenyl-Anilinourazols (S. 434—435) durch Benzylchlorid in siedendem Alkohol (B., *C.* **1901** I, 936). — Plättchen oder Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 176—177°. Ziemlich löslich in siedendem Alkohol.

***Phenylurazol** $C_8H_7O_2N_3$ (*S. 676, Z. 3 v. u.*). Ist nach ACREE (*B.* **35**, 553) **1-Phenyl-3-Oxy-5-Keto-2,5-Dihydrotriazol**

```
C6H5.N——NH
OC      C.OH
   \N/
```

(vgl. dagegen B., *B.* **35**, 1562). *B.* Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf in 80%iger Essigsäure gelöstes 1-Phenyl-4-Aminourazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1235) (B., HE., *B.* **33**, 462). Entsteht unter anderen Producten bei der Einwirkung von Hydrazodicarbonamid (Spl. Bd. I, S. 847) auf Phenylhydrazin (PURGOTTI, VIGANÒ, *G.* **31** II, 554). Durch Kochen von 1-Phenylsemicarbazid (S. 431) mit Harnstoffchlorid (Spl. Bd. I, S. 711) in Benzol, Behandeln des Reactionsproducts mit kaltem Wasser und Kochen mit Sodalösung (R., L., *B.* **33**, 244). Durch Erwärmen von 1-Phenylsemicarbazid-1-Carbonsäureester (S. 433) mit Alkalien (R., L., *B.* **32**, 12; ACREE, *B.* **35**, 557; vgl. WHEELER, *Am.* **27**, 270 Anm.). Durch Eindampfen des O-Aethyläthers (S. 436) mit alkoholischer Salzsäure (A.). — Schmelzp.: 264° (unter Zersetzung). Verhält sich wie eine einbasische Säure. Giebt mit $FeCl_3$ eine violette Farbung. Liefert mit PCl_5 und $POCl_3$ 1-Phenyl-3,5-Dichlortriazol (Hptw. Bd. IV, S. 1099) (ANDREOCCI, *R. A. L.* [5] **6**, 119, 223, 225). Liefert bei der Behandlung mit P_2S_5 nacheinander 1-Phenyl-Triazolthion(3), Bis-1-Phenyltriazol-Sulfid(3,3') (Spl. zu Bd. IV, S. 1100) und 1-Phenyltriazol (Hptw. Bd. IV, S. 1099) (PELLIZZARI, FERRO, *G.* **28** II, 541). Bei der Einwirkung von CH_3J auf die Alkalisalze entsteht ausschliesslich das 1-Phenyl-2-Methylurazol (s. u.) (B., *B.* **35**, 1562). Durch Einwirkung von C_2H_5J auf das Silbersalz in kaltem absoluten Aether entsteht der in Alkalien unlösliche O-Aethyläther, während aus CH_3J und dem Natrium- oder Silber-Salz in Alkohol bei 100° das 1-Phenyl-2-Methylurazol gewonnen wird. Die O-Acyl- und O-Alkyl-Derivate des Phenylurazols werden von Wasser und Alkohol, bezw. beim Kochen mit Salzsäure hydrolysirt, während die isomeren N-Derivate hierbei unverändert bleiben (A., *B.* 35, 553). — $(C_8H_6O_2N_3)_2Ba + 2H_2O$. Platten. Zersetzt sich bei 280—300°. — Silbersalz $Ag.C_8H_6O_2N_3$. Schmelzp.: 252° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Ammoniak, unlöslich in verdünnter Salpetersäure. Sehr lichtbeständig.

Derivate des Phenylurazols *s. auch Spl. zu Bd. IV, S. 1101.*

1-Phenyl-2-Methylurazol $C_9H_9O_2N_3$ =

```
C6H5.N.N(CH3)
              >C.OH
OC————N
```

(vgl. dagegen B., *B.* **35**, 971). *B.* Durch 3-stdg. Kochen von Phenylurazol (s. o.) mit CH_3J und alkoholischem Kali (A., *B.* **35**, 558). Durch 5-stdg. Kochen von Phenylurazolsilber (s. o.) mit CH_3J in Alkohol, neben Phenylurazol (A.). Durch Einwirkung salpetriger Säure auf 1-Phenyl-2-Methyl-4-Aminourazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1235) (B., HE., *B.* **33**, 463). Neben viel 1-Phenyl-2,4-Dimethylsemicarbazid (S. 431), durch Aufkochen von 1-Phenyl-

2,4-Dimethylurazol (s. u.) mit 5%iger Natronlauge (B., *B.* **35**, 1565). — Nadeln. Schmelzpunkt: 183°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Alkalien, schwer in kaltem Wasser. Wird beim Eindampfen mit conc. Salzsäure nicht verändert (A.). Liefert mit HJ kein CH_3J (B., *B.* **35**, 1562). — $Ag.C_8H_6O_2N_3$. Schmelzp.: 250° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Ammoniak, unlöslich in verdünnter Salpetersäure.

***1-Phenyl-2,4-Dimethylurazol** $C_{10}H_{11}O_2N_3$ = $\begin{array}{c} C_6H_5.N\text{—}N.CH_3 \\ OC \quad CO \\ N.CH_3 \end{array}$ (*S. 677*). *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von Phenylurazol (S. 435) mit CH_3J und Kali in Methylalkohol auf 100°, neben kleinen Mengen 1-Phenyl-2-Methylurazol (s. o.) (B., *B.* **35**, 1563). — Prismen oder Blättchen aus sehr verdünntem Alkohol; grosse Krystalle aus Benzol + Ligroïn. Schmelzp.: 93—95°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und heissem Wasser, schwerer in Aether. Indifferent gegen Säuren und Alkalien. Spaltet sich durch Aufkochen mit 5%iger Natronlauge unter Bildung von 1-Phenyl-2,4-Dimethylsemicarbazid (S. 431) und etwas 1-Phenyl-2-Methylurazol (s. o.).

Phenylurazol-O-Aethyläther $C_{10}H_{11}O_2N_3$. a) Verbindung vom Schmelzpunkt 141°: $\begin{array}{c} C_6H_5.N\text{—}NH \\ OC.N:C.O.C_2H_5 \end{array}$. *B.* Durch 10-tägige Einwirkung von C_2H_5J auf eine Lösung von Phenylurazol (S. 435) in kaltem Benzol (A., *B.* **35**, 559). — Schmelzp.: 141° (?). Leicht löslich in Aether, Benzol und Alkohol, schwer in Ligroïn, unlöslich in Wasser und Alkalien. Wird von siedendem Wasser und conc. Kalilauge nicht verändert. Liefert beim Eindampfen mit alkoholischer Salzsäure Phenylurazol.

b) Verbindung vom Schmelzpunkt 150—151°: $\begin{array}{c} C_6H_5.N\text{—}N \\ OC.NH.C.O.C_2H_5 \end{array}$. *B.* Durch Erwärmen von Rhodanameisensäureäthylesteralkoholat (Hptw. Bd. I, S. 1227) mit Phenylhydrazin (Wh., Sanders, *Am. Soc.* **22**, 377). — Nadeln. Schmelzp.: 150—151°. Löslich in Alkalien und heissem Wasser. Giebt mit conc. Salzsäure gekocht Phenylurazol (S. 435).

***Monoacetylderivat des Phenylurazols** $C_{10}H_9O_3N_3$ (*S. 677*). a) *N-Acetylderivat (*S. 677*). *B.* Aus 1 Thl. Phenylurazol (S. 435) und 2 Thln. Essigsäureanhydrid bei 1-stdg. Kochen (Cuneo, *C.* **1898** I, 39). — Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 175°. Besitzt saure Reaction.

b) O-Acetylderivat. *B.* Aus Phenylurazolsilber (S. 435) und Acetylchlorid in kaltem Benzol (A., *B.* **35**, 560). — Oel. Wird von Wasser oder siedendem verdünnten Alkohol leicht verseift.

***Diacetylphenylurazol** $C_{12}H_{11}O_4N_3$ = $C_8N_3O_2H_5(C_2H_3O)_2$ (*S. 677*). *B.* 4 Thle. N-Acetylphenylurazol (s. o.) und 16 Thle. Essigsäureanhydrid lässt man 8 Stunden kochen und die entstandene Lösung in vacuo ausdunsten (C., *C.* **1898** I, 39). — Weisse Nadeln (aus wasserfreiem Benzol). Schmelzp.: 169°. Zerfällt durch Alkohol in die Monoacetylverbindung.

S. 677, Z. 19 v. o. statt: „$C_8H_8ClN_3O$“ lies: „$C_8H_6ClN_3O_2$“.

*Derivate der geschwefelten Kohlensäuren (*S. 677—687*). 1) *Verbindungen mit zwei Phenylhydrazinresten und einem Kohlensäurerest.* **Diphenylthiocarbazid** $CS(NH.NH.C_6H_5)_2$ und Derivate *s. Hptw. Bd. IV, S. 685 u. Spl. Bd. IV, S. 446.*

2) **Verbindungen mit einem Phenylhydrazinrest und einem Kohlensäurerest* (*S. 677 bis 682*). ***Phenylmonothiocarbazinsäure, Phenylsemithiocarbazinsäure** $C_7H_8ON_2S$ = $C_6H_5.NH.NH.CO.SH$ — $C_6H_5.NH.NH.CS.OH$ = $C_6H_5.NH.N:C(OH)(SH)$ (*S. 677*). — Kaliumsalz $K.C_7H_7ON_2S + C_2H_6O$. *B.* Aus dem Phenylhydrazinsalz (Hptw. Bd. IV, S. 677) durch alkoholisches Kali in der K[illegible] Busch, Stern, *J. pr.* [2] **60**, 240). — Weisse Krystalle aus Alkohol. Leicht lösli[illegible] Wasser. Liefert mit Jod ein Disulfid $C_{14}H_{14}O_2N_4S_2$ (s. u.). Durch Acetaldehyd en[illegible] — [illegible]ylidenphe[illegible]hydrazin (S. 479).

Disulfid $C_{14}H_{14}O_2N_4S_2$ = $(C_6H_5.NH.NH$[illegible] *B.* Au[illegible]monothiocarbazinsaurem Kalium (s. o.) durch Jod (B., St., *J.* [illegible] — [illegible]rsetzliche Masse.

Phenylmonothiocarbazinsäure-S-Me[illegible] $C_8H_{10}O$[illegible]$.NH.NH.CO.S.CH_3$. *B.* Aus dem Kaliumsalz (s. o.) durch [illegible] *J. p*[illegible]41). Aus dem O-Aethylester (s. u.) beim Lösen in CH_3J (W[illegible] Aus Methylxanthogensäureäthylester (Hptw. Bd. I, S. 88[illegible] Wirku[illegible]henylhydrazin (Wh., Ba., *Am.* **24**, 67). — Weisse Nadeln a[illegible] Ausser in Ligroïn in den gewöhnlichen Mitteln leicht lö[illegible] 100° in geringer Ausbeute [illegible] 1-5-Methylthio-Biazolo[illegible]

Aethylester $C_9H_{12}ON_2S$. a) S-Aethylverbindung, Phenylthiolcarbazinsäureäthylester $C_6H_5.NH.NH.CO.S.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 112° (Wh., Ba., *Am.* **24**, 67); 118° (Bu., St., *J. pr.* [2] **60**, 242). Unlöslich in Alkali.

b) O-Aethylverbindung, Phenylthioncarbazinsäureäthylester $C_6H_5.NH.NH.CS.O.C_2H_5$. *B.* Aus Aethylxanthogensäureester (Hptw. Bd. I, S. 884—885) und Phenylhydrazin (Wh., Ba., *Am.* **24**, 66). — Schmelzp.: 72—74°. Löslich in Ligroïn, Alkohol oder Alkali, unlöslich in Säure. Beim Stehen mit CH_3J entsteht der Phenylthiocarbazinsäure-S-Methylester (S. 436). Durch Einwirkung von $COCl_2$ entsteht Aethoxy-Phenylthiobiazolon (S. 444). Durch Einwirkung von Acetylrhodanid (Hptw. Bd. I, S. 1280) entsteht 1-Phenyl-3-Aethoxy-4-Acetyl-Triazolthion(5) (Spl. zu Bd. IV, S. 1101) (Wh., Dustin, *Am.* **24**, 428).

Diäthylester der Hydrazonform, Phenylhydrazon des Thiokohlensäurediäthylesters $C_{11}H_{16}ON_2S = C_6H_5.NH.N:C(O.C_2H_5)(S.C_2H_5)$. *B.* Aus Phenylthioncarbazinsäureäthylester (s. o.), C_2H_5J und KOH in alkoholischer Lösung (Wh., Ba., *Am.* **24**, 68). — Kp_{20}: 198°. Die alkoholische Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ roth. Beim Erhitzen mit Thiolbenzoësäure entsteht Thiolbenzoësäureäthylester (Spl. Bd. II, S. 795) und Phenylthiolcarbazinsäureäthylester (s. o.). Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid entsteht wahrscheinlich a-Benzoyl-a-Phenylhydrazin-b-thiocarbonsäure-S-Aethylester (s. u.).

S-Benzylester $C_{14}H_{14}ON_2S = C_6H_5.NH.NH.CO.S.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Phenylthioncarbazinsäureäthylester (s. o.) und Benzylchlorid (Wh., Ba., *Am.* **24**, 67). — Nadeln oder Spiesse. Schmelzp.: 170°. Nicht leicht löslich in Alkohol (Bu., St., *J. pr.* [2] **60**, 242).

a-Benzoyl-a-Phenylhydrazin-b-thiocarbonsäureäthylester $C_{16}H_{16}O_2N_2S$. a) S-Aethylverbindung $C_6H_5.N(CO.C_6H_5).NH.CO.S.C_2H_5$ (?). Schmelzp.: 138—139° (Wheeler, Barnes, *Am.* **24**, 70).

b) O-Aethylverbindung $C_6H_5.N(CO.C_6H_5).NH.CS.O.C_2H_5$. Farblose Pyramiden. Schmelzp.: 173°. Löslich in Alkali (Wh., B., *Am.* **24**, 68).

***Phenyldithiocarbazinsäure** $C_7H_8N_2S_2 = C_6H_5.NH.NH.CS.SH = C_6H_5.NH.N:C(SH)_2$ (*S. 677, Z. 30 v. o.*). Die Salze der Phenyldithiocarbazinsäure liefern mit Polymethylendihaloïden Hydrazone von cyklischen Dithiokohlensäureestern $R.NH.N:C<{S \atop S}>(CH_2)_x$, wenn die Möglichkeit zur Bildung von fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ringen gegeben ist; in anderen Fällen entstehen Alkylenester der Dithiocarbazinester $(R.NH.NH.CS.S)_2(CH_2)_x$ (Busch, Lingenbrink, *J. pr.* [2] **65**, 473). Phenyldithiocarbazinsaures Kalium liefert mit Acetylchlorid Endothio-Methylphenylthiobiazolin (S. 479) (B., Schneider, *J. pr.* [2] **67**, 250), mit Benzoylchlorid Endothio-Diphenylthiobiazolin (S. 483); daneben entsteht (unter Zerfall des Salzes) Dibenzoylphenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 669) (B., *J. pr.* [2] **60**, 217). Mit Phenylsenföl liefert es in Alkohol 1,4-Diphenyl-Triazolthion(5)-thiol(3) (Spl. zu Bd. IV, S. 1102), während durch Erhitzen mit Phenylsenföl auf 115° 3-Phenylthiobiazolonanil(2)-thiol(5) (S. 449) entsteht (B., Wolpert, *B.* **34**, 308, 312). Aus dem Methylester (s. u.) entsteht mit Phenylisocyanat 2,4-Diphenylsemicarbazid-1-Dithiocarbonsäuremethylester (S. 450). — $*NH_4.C_7H_7N_2S_2$. *Darst.* Aus Phenylhydrazin, CS_2 und alkoholisch-wässerigem Ammoniak durch Aether (Heller, Bauer, *J. pr.* [2] **65**, 382). Farblose Krystalle. In 13 Thln. Wasser löslich. Liefert beim Erhitzen mit Wasser 1,4-Diphenylthiosemicarbazid (S. 441), H_2S, NH_3, Phenylhydrazin und eine gelbe amorphe Masse. Durch Bleicarbonat entsteht Phenylthiosemicarbazid (S. 440).

Die Dialkylester sind als Hydrazone der Dithiokohlensäureester $R.NH.N:C(S.Alk)_2$ zu formuliren, da sie durch Säuren zu Phenylhydrazin und Dithiokohlensäureestern gespalten werden, welch' letztere weiter zerfallen in Mercaptan und Kohlensäure: $R.NH.N:C(S.Alk)_2 + H_2O + HCl = R.NH.NH_3Cl + CO(S.Alk)_2$ (Bu., L., *J. pr.* [2] **61**, 336). — Die Dialkylester mit zwei verschiedenen Alkylen existiren in zwei raumisomeren Formen: $\begin{array}{c} C_6H_5.NH.N \\ \| \\ R'S.C.SR \end{array}$ und $\begin{array}{c} C_6H_5.NH.N \\ \| \\ RS.C.SR' \end{array}$, welche man aus den Alkalisalzen der Monoalkylester $C_6H_5.NH.N:C(SK)(SR)$ bezw. $C_6H_5.NH.N:C(SK)(SR')$ durch Einwirkung von Alkylhalogeniden Hal.R' bezw. Hal.R erhält; die beiden Formen erleiden beim Schmelzen Umlagerung in einander bis zur Einstellung eines Gleichgewichtszustandes (Bu., *B.* **34**, 1119).

***Methylester** $C_8H_{10}N_2S_2 = C_6H_5.NH.NH.CS.SCH_3$ (*S. 677, Z. 17 v. u.*). *Darst.* Man fügt unter Kühlung 10 g CS_2 und $5\frac{1}{2}$ g in Wasser gelöstes Aetzkali zu einer Lösung von 10 g Phenylhydrazin in 80 ccm Alkohol, trägt 13,2 g CH_3J ein und bringt auskrystallisirendes KJ durch Wasser in Lösung; alsdann krystallisirt der Phenyldithiocarbazinsäureester (12 g) in Nadeln aus (Bu., Frey, *B.* **36**, 1365 Anm.). — $Na.C_8H_9N_2S_2$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich nach einiger Zeit.

Wird von CH_3J in das Phenylhydrazon des Dithiokohlensäuremethylesters (s. u.) übergeführt (Bu., L., *B.* **32**, 2621).

p-Bromphenyldithiocarbazinsäure-Methylester $C_8H_9N_2BrS_2 = Br.C_6H_4.NH.NH.CS.S.CH_3$. Nädelchen. Schmelzp.: 158—159° (Bu., L., *J. pr.* [2] **61**, 340 Anm.).

Dimethylester der Phenyldithiocarbazinsäure, Phenylhydrazon des Dithiokohlensäuredimethylesters $C_9H_{12}N_2S_2 = C_6H_5.NH.N:C(S.CH_3)_2$. *B.* Durch Behandeln des Natriumsalzes des Phenyldithiocarbazinsäure-Methylesters (S. 437) mit CH_3J in Alkohol (Bu., L., *B.* **32**, 2621). — Oel. — $C_9H_{12}N_2S_2.HCl$. Krystalle (aus alkoholischer Salzsäure + Aether). Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkohol.

p-Bromphenylhydrazon des Dithiokohlensäuredimethylesters $C_9H_{11}N_2BrS_2 = Br.C_6H_4.NH.N:C(S.CH_3)_2$. *B.* Aus Bromphenyldithiocarbazinsäure-Methylester (s. o.) und CH_3J (Bu., L., *J. pr.* [2] **61**, 340). — Braune Krystalle aus Aether-Petroleumäther. Schmelzp.: 48—49°. Sehr leicht löslich in Aether und Benzol, leicht in Alkohol.

Phenyldithiocarbazinsäure-Aethylester $C_9H_{12}N_2S_2 = C_6H_5.N_2H_2.CS.S.C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz durch Aethylhaloid (Busch, Bu., *J. pr.* [2] **60**, 218 Anm.). — Wasserhelle Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 127°. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Phenyldithiocarbazinsäure-Benzylester $C_{14}H_{14}N_2S_2 = C_6H_5.N_2H_2.CS.S.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz durch C_7H_7Cl in kaltem Alkohol (Bu., Bu., *J. pr.* [2] **60**, 218 Anm.). — Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 164°.

Phenyldithiocarbazinsäure-Nitrobenzylester $C_{14}H_{13}O_2N_3S_2 = C_6H_5.N_2H_2.CS.S.CH_2.C_6H_4.NO_2$. a) o-Nitroverbindung. *B.* Aus phenyldithiocarbazinsaurem Kalium und o-Nitrobenzylchlorid in verdünntem Alkohol, neben Dithiokohlensäurebis-o-nitrobenzylester-Phenylhydrazon (S. 439) (Bu., *B.* **34**, 1123). — Nadeln. Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in Chloroform, Aether und Benzol, schwerer in Alkohol. Alkalien färben die alkoholische Lösung dunkelroth.

b) p-Nitroverbindung. *B.* Durch allmähliches Zufügen einer alkoholischen Lösung von p-Nitrobenzylchlorid zu einer verdünnten alkoholischen Lösung der äquimolekularen Menge von phenyldithiocarbazinsaurem Kalium, neben dem Phenylhydrazon des Dithiokohlensäurebis-p-nitrobenzylesters (S. 439) (Bu., *B.* **34**, 1122). — Gelbliche Nadeln aus Alkohol; Prismen aus Chloroform. Schmelzp.: 134°. Schwer löslich in Petroleumäther, sonst leicht löslich. Alkalien färben die alkoholische Lösung roth bis braunroth.

Phenylhydrazon des Dithiokohlensäuremethylnitrobenzylesters $C_{15}H_{15}O_2N_3S_2 = C_6H_5.NH.N:C(S.CH_3).S.CH_2.C_6H_4.NO_2$. a) o-Nitroverbindung. *B.* Aus Phenyldithiocarbazinsäure-Methylester (S. 437) und alkoholischem Kali durch o-Nitrobenzylchlorid (Bu., L., *J. pr.* [2] **61**, 338). — Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 60—61°. Löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol und Aether, schwer in Petroleumäther.

b) p-Nitroverbindung

α) Modification vom Schmelzpunkt 84°: $\begin{array}{c} C_6H_5.NH.N \\ \ddot{} \\ NO_2.C_6H_4.CH_2.S.C.S.CH_3 \end{array}$? *B.* Aus Phenyldithiocarbazinsäure-Methylester (S. 437) und p-Nitrobenzylchlorid (Bu., *B.* **34**, 1124). — Orangerothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 84°. Sehr wenig löslich in Ligroïn, sonst leicht löslich. Geht durch 1-stdg. Erhitzen im Wasserbade theilweise in den stereoisomeren Ester (s. u.) über.

β) Modification vom Schmelzpunkt 89—90°: $\begin{array}{c} C_6H_5.NH.N \\ \ddot{} \\ CH_3.S.C.S.CH_2.C_6H_4.NO_2 \end{array}$? *B.* Aus Phenyldithiocarbazinsäure-p-Nitrobenzylester (s. o.) und CH_3J (Bu., *B.* **34**, 1124). — Citronengelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 89—90°. Wandelt sich durch 1-stdg. Erhitzen im Wasserbade theilweise in den stereoisomeren Ester (s. o.) um.

Phenylhydrazon des Dithiokohlensäureäthyl-p-nitrobenzylesters $C_{16}H_{17}O_2N_3S_2$.

a) Modification vom Schmelzpunkt 75°: $\begin{array}{c} C_6H_5.NH.N \\ \ddot{} \\ NO_2.C_6H_4.CH_2.S.C.S.C_2H_5 \end{array}$? *B.* Aus Phenyldithiocarbazinsäure-Aethylester (s. o.) und p-Nitrobenzylchlorid (Bu., *B.* **34**, 1125). — Scharlachrothe Prismen (aus Alkohol und Aether). [illegible]zp.: 75°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aether, viel schwerer in Alk[illegible]

b) Modification vom Schmelzpunkt 42°: C[illegible] CH[illegible]O₂ ? *B.* Aus Phenyldithiocarbazinsäure-p-Nitrobenzylester (s. o.) [illegible] (B[illegible] 1125). — Citronengelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 42°.

Phenylhydrazon des Dithiokohlensäuredibenz[illegible] $C_6H_5.NH.N:C(S.CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Phenyldithiocarbazins[illegible]enzylchlorid in Alkohol bei Gegenwart von NaOH (Bu., L[illegible]

Phenylhydrazon des Dithiokohlensäurebenzyl-p-nitrobenzylesters $C_{21}H_{19}O_2N_3S_2$. a) Modification vom Schmelzpunkt 98°: $\begin{matrix}C_6H_5.NH.N\\ NO_2.C_6H_4.CH_2.S.\ddot{C}.S.CH_2.C_6H_5\end{matrix}$? *B.* Aus Phenyldithiocarbazinsäure-Benzylester (S. 438) und p-Nitrobenzylchlorid (Bu., *B.* **34**, 1126). — Orangerothe Blättchen oder Nädelchen. Schmelzp.: 98°. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Aether und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol.

b) Modification vom Schmelzpunkt 103°: $\begin{matrix}C_6H_5.NH.N\\ C_6H_5.CH_2.S.\ddot{C}.S.CH_2.C_6H_4.NO_2\end{matrix}$? *B.* Aus Phenyldithiocarbazinsäure-p-Nitrobenzylester (S. 438) und Benzylchlorid (Bu., *B.* **34**, 1126). — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 103°.

Phenylhydrazon des Dithiokohlensäurebisnitrobenzylesters $C_{21}H_{18}O_4N_4S_2 = C_6H_5.NH.N:C(S.CH_2.C_6H_4.NO_2)_2$. a) Bis-o-nitroverbindung. *B.* Aus phenyldithiocarbazinsaurem Kalium und o-Nitrobenzylchlorid in verdünntem Alkohol, neben Phenyldithiocarbazinsäure-o-Nitrobenzylester (S. 438) (Bu., *B.* **34**, 1124). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 94—95°.

b) Bis-p-nitroverbindung. *B.* Aus phenyldithiocarbazinsaurem Kalium und p-Nitrobenzylchlorid in verdünntem Alkohol, neben Phenyldithiocarbazinsäure-p-Nitrobenzylester (S. 438) (Bu., *B.* **34**, 1123). — Scharlachrothe Spiesse aus Eisessig. Schmelzpunkt: 148°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Chloroform, schwerer in Aether und Benzol.

c) o-Nitro-p-Nitroverbindung.

α) Modification vom Schmelzp.: 81°: $\begin{matrix}C_6H_5.NH.N\\ (p)NO_2.C_6H_4.CH_2.S.\ddot{C}.S.CH_2.C_6H_4.NO_2(o)\end{matrix}$? *B.* Aus Phenyldithiocarbazinsäure-o-Nitrobenzylester (S. 438) und p-Nitrobenzylchlorid (Bu., *B.* **34**, 1126). — Granatrothe Prismen aus Alkohol-Aether. Schmelzp.: 81°. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Aether und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol.

β) Modification vom Schmelzp.: 107°: $\begin{matrix}C_6H_5.NH.N\\ (o)NO_2.C_6H_4.CH_2.S.\ddot{C}.S.CH_2.C_6H_4.NO_2(p)\end{matrix}$? *B.* Aus Phenyldithiocarbazinsäure-p-Nitrobenzylester (S. 438) und o-Nitrobenzylchlorid (Bu., *B.* **34**, 1126). — Orangerothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 107°.

Phenyldithiocarbazinsäure-Methylenester $C_{15}H_{16}N_4S_4 = (C_6H_5.NH.NH.CS.S-)_2CH_2$. *B.* Aus phenyldithiocarbazinsaurem Kalium und Methylenjodid in siedendem Alkohol (Bu., L., *J. pr.* [2] **65**, 475). — Wasserhelle Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 167° (unter Zersetzung). Löslich in verdünnter Natronlauge, ziemlich löslich in Alkohol, schwer in Benzol.

Phenylhydrazon des Dithiokohlensäureäthylenesters $C_9H_{10}N_2S_2 = C_6H_5.NH.N:C\begin{matrix}<S.CH_2\\ <S.CH_2\end{matrix}$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 687, Z. 7 v. u. und Spl. Bd. IV, S. 451.*

p-Bromphenylhydrazon des Dithiokohlensäureäthylenesters $C_9H_9N_2BrS_2 = Br.C_6H_4.NH.N:C\begin{matrix}<S.CH_2\\ <S.CH_2\end{matrix}$. *B.* Aus p-bromphenyldithiocarbazinsaurem Kalium und $C_2H_4Br_2$ in Alkohol (Bu., L., *J. pr.* [2] **61**, 340). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp: 141°. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Alkohol, sehr wenig in Petroleumäther. Siedende verdünnte Schwefelsäure spaltet zu p-Bromphenylhydrazin (S. 422) und Dithiolkohlensäure-Aethylenester (Spl. Bd. I, S. 456).

Bisphenylhydrazon des Dithiokohlensäuremethyläthylenesters $C_{18}H_{22}N_4S_4 = C_6H_5.NH.N:C(S.CH_3).S.CH_2.CH_2.S.C(S.CH_3):N.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Phenyldithiocarbazinsäure-Methylester (S. 437) und Aethylenbromid in alkalisch-alkoholischer Lösung (Bu., L., *J. pr.* [2] **61**, 339). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 113—114°. Löslich in Aether, leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Petroleumäther. Wird von conc. Salzsäure unter Salzbildung aufgenommen. Verdünnte Schwefelsäure in Eisessig spaltet beim Erwärmen.

Phenylhydrazon des Dithiokohlensäuretrimethylenesters $C_{10}H_{12}N_2S_2 = C_6H_5.NH.N:C\begin{matrix}<S.CH_2\\ <S.CH_2\end{matrix}>CH_2$. *B.* Aus phenyldithiocarbazinsaurem Kalium und Trimethylenbromid in siedendem verdünnten Alkohol (Bu., L., *J. pr.* [2] **65**, 477). — Wasserhelle Säulen aus Alkohol. Schmelzp.: 76°. Leicht löslich in Aether, schwer in Petroleumäther.

Phenyldithiocarbazinsäure-Pentamethylenester $C_{19}H_{24}N_4S_4 = (C_6H_5.NH.NH.CS.S-)_2(CH_2)_5$. *B.* Aus 2 Mol. phenyldithiocarbazinsaurem Kalium und 1,5-Dibrompentan in siedendem verdünnten Alkohol (Bu., L., *J. pr.* [2] **65**, 478). — Bräunliche

1-symm.-Tribromphenyl-4-Methylthiosemicarbazid $C_8H_8N_3Br_3S = Br_3C_6H_2$.NH.NH.CS.NH.$CH_3$. Schmelzp.: 206° (M., *B.* **32**, 1085).

1-Nitrophenyl-4-Methylthiosemicarbazid $C_8H_{10}O_2N_4S = NO_2.C_6H_4$.NH.NH.CS.NH.$CH_3$. a) o-Nitroverbindung. Schmelzp.: 201—202° (M., *B.* **32**, 1085).

b) m-Nitroverbindung. Schmelzp.: 176—177° (M., *B.* **32**, 1085).

c) p-Nitroverbindung. Schmelzp.: 233° (M., *B.* **32**, 1084).

2-p-Nitrophenyl-4-Methylthiosemicarbazid $C_8H_{10}O_2N_4S = NO_2.C_6H_4$.N(CS.NH.$CH_3$)$NH_2$. Zur Constitution vgl.: Bu., Ho., *B.* **34**, 320. — Schmelzp.: 206° (M., *B.* **32**, 1084).

1-p-Chlorphenyl-4-Aethylthiosemicarbazid $C_9H_{12}N_3ClS = Cl.C_6H_4$.NH.NH.CS.NH.$C_2H_5$. Schmelzp.: 175° (M., *B.* **32**, 1084).

2-p-Chlorphenyl-4-Aethylthiosemicarbazid $C_9H_{12}N_3ClS = ClC_6H_4$.N(CS.NH.$C_2H_5$).$NH_2$. Zur Constitution vgl.: Bu., Ho., *B.* **34**, 320. — Schmelzp.: 187—188° (M., *B.* **32**, 1084).

1-p-Bromphenyl-4-Aethylthiosemicarbazid $C_9H_{12}N_3BrS = Br.C_6H_4$.NH.NH.CS.NH.$C_2H_5$. Schmelzp.: 189—190° (M., *B.* **32**, 1084).

2-p-Bromphenyl-4-Aethylthiosemicarbazid $C_9H_{12}N_3BrS = C_6H_4Br$.N(CS.NH.$C_2H_5$).$NH_2$. Zur Constitution vgl.: Bu., Ho., *B.* **34**, 320. — Schmelzp.: 145—146° (M., *B.* **32**, 1084).

1-o-Nitrophenyl-4-Aethylthiosemicarbazid $C_9H_{12}O_2N_4S = NO_2.C_6H_4$.NH.NH.CS.NH.$C_2H_5$. Schmelzp.: 167—168° (M., *B.* **32**, 1085).

1-Phenyl-4-Chlorallylthiosemicarbazid $C_{10}H_{12}N_3ClS = C_6H_5$.NH.NH.CS.NH.$CH_2$.CCl:$CH_2$. *B.* Aus Chlorallylthioharnstoff (Hptw. Bd. I, S. 1322) und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung (Dixon, *Soc.* **79**, 559). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 107° bis 108° (corr.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

***Diphenylthiosemicarbazid** $C_{13}H_{13}N_3S$ (*S. 679*). Die Isomerie der beiden im Hauptwerk sub a und b aufgeführten Diphenylthiosemicarbazide ist nicht stereochemischer, sondern structurchemischer Art: C_6H_5.N(NH_2).CS.NH.C_6H_5 (2,4-Diphenylthiosemicarbazid) α- oder labile Form; C_6H_5.NH.NH.CS.NH.C_6H_5 (1,4-Diphenylthiosemicarbazid) β- oder stabile Form (Bu, Ho., *B.* **34**, 320).

a) ***Labiles Diphenylthiosemicarbazid, 2-4-Diphenylthiosemicarbazid** C_6H_5.N(NH_2).CS.NH.C_6H_5 (*S. 679, Z. 12 v. o.*). Geht durch Erwärmen mit Alkohol in 1,4-Diphenylthiosemicarbazid (s. u.) über. Verbindet sich mit HCl in Alkohol-Aether zu einem Chlorhydrat (krystallinisches Pulver), das von Wasser zerlegt wird. Wird von Essigsäureanhydrid in 1,4-Diphenylthiosemicarbazid umgelagert. Vereinigt sich mit CH_3J in alkoholisch-alkalischer Lösung zu dem S-Methylderivat (s. u.). Wird von salpetriger Säure in Thiocarbanilid (Spl. Bd. II, S. 197) übergeführt. Giebt mit Benzaldehyd eine Benzalverbindung (S. 483). Mit Phosgen entsteht 1,4-Diphenyl-3,5-Endooxy-1,5-Dihydrotriazolthiol(5) (S. 447), mit Thiophosgen dagegen 3-Phenylthiobiazolonanil(2)-thiol(5) (S. 449) (B., H., *B.* **34**, 320).

S-Methylderivat, α-Phenylhydrazino-Phenylimino-Methanthiomethan $C_{14}H_{15}N_3S = C_6H_5$.N($NH_2$).C(:N.$C_6H_5$).$SCH_3$. *B.* Aus 2,4-Diphenylthiosemicarbazid (s. o.) und CH_3J in alkoholisch-alkalischer Lösung (Bu., Ho., *B.* **34**, 327, 335). — Prismen aus Alkohol-Aether; Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 77—78°. Stark basisch. Reducirt Fehling'sche Lösung erst beim Kochen. Wird von HgO in der Kälte nicht verändert, von salpetriger Säure dagegen ziemlich glatt zum Thiocarbanilidmethyläther (Hptw. Bd. II, S. 395) oxydirt. Addirt CS_2 zum 1-Dithiocarboxyl-2-Phenyl-3-Methyl-4-Phenylthiosemicarbazid (S. 450). Giebt mit Benzaldehyd eine Benzylidenverbindung (S. 483—484). Liefert mit Phosgen das S-Methylderivat des Diphenyl-Endooxy-Dihydrotriazolthiols (S. 447) und mit Thiophosgen eine bei 156—157° schmelzende Verbindung $C_{15}H_{13}N_3S_2$. Entwickelt beim Uebergiessen mit Essigsäureanhydrid Methylmercaptan unter Bildung des 3-Phenyl-5-Methyl-Oxbiazolon(2)-Anils (S. 450). Mit Phenylsenföl entsteht unter Abspaltung von Methylmercaptan 3-Phenyl-5-Anilino-Thiobiazolonanil(2) (S. 449). — $(C_{14}H_{15}N_3S)_2.H_2PtCl_6$. Orangefarbene sechsseitige Blättchen (aus alkoholischer Salzsäure). Schmelzp.: 155° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Alkohol und Wasser. — *Das* Jodhydrat $C_{14}H_{16}N_3JS$ *liegt in der Hptw. Bd. IV, S. 679, Z. 19—20 v. o. als *„Jodmethylat" aufgeführten Verbindung von Marckwald vor.*

b) ***Stabiles Diphenylthiosemicarbazid, 1,4-Diphenylthiosemicarbazid** C_6H_5.NH.NH.CS.NH.C_6H_5 (*S. 679, Z. 21 v. o.*). *B.* Durch Erwärmen von 2,4-Diphenylthiosemicarbazid (s. o.) mit Alkohol oder Essigsäureanhydrid (Bu., Ho., *B.* **34**, 320). Aus phenyldithiocarbazinsaurem Ammonium (S. 487) durch Erhitzen mit Wasser (Hz., B., *J. pr.* [2] **65**, 383). — Nicht basisch. Giebt mit CH_3J in alkoholisch-alkalischer Lösung das S-Methylderivat (S. 442). Wird von salpetriger Säure zu dem Nitrosoazokörper C_6H_5.N:N.C(NO):N.C_6H_5 (Hptw. Bd. IV, S. 1231, Z. 20 v. u.) oxydirt. Liefert mit conc. Ameisen-

1-Phenyl-4-o-Tolylthiosemicarbazid $C_{14}H_{15}N_3S$ = $C_6H_5.NH.NH.CS.NH.C_6H_4.CH_3$ (*vgl. auch Hptw. Bd. IV, S. 680, Z. 17 v. u.*). Schmelzp.: 164° (M., *B.* **32**, 1084).

2-Phenyl-4-o-Tolylthiosemicarbazid $C_{14}H_{15}N_3S$ = $C_6H_5.N(CS.NH.C_6H_4.CH_3).NH_2$ (*vgl. auch Hptw. Bd. IV, S. 680, Z. 17 v. u.*). Schmelzp.: 134° (M.).

***Phenyl-p-Tolylthiosemicarbazid** $C_{14}H_{15}N_3S$ (*S. 680*). a) *Labile Form (*S. 680*). Constitution: $C_6H_5.N(CS.NH.C_6H_4.CH_3).NH_2$ (Bc., Ho., *B.* **34**, 320).

b) *Stabile Form (*S. 680*). Constitution: $C_6H_5.NH.NH.CS.NH.C_6H_4.CH_3$ (Bc., Ho., *B.* **34**, 320).

1-symm. Tribromphenyl-4-p-Tolylthiosemicarbazid $C_{14}H_{12}N_3Br_3S$ = $Br_3C_6H_2.NH.NH.CS.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus 2,4,6-Tribromphenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 655) und p-Tolylsenföl (Hptw. Bd. II, S. 497) in Alkohol (M., *B.* **32**, 1085). — Schmelzp.: 201°.

***1-Phenyl-4-Benzylthiosemicarbazid** $C_{14}H_{15}N_3S$ = $C_6H_5.NH.NH.CS.NH.C_7H_7$ (*S. 680*). *B.* Aus Endothiodiphenylthiobiazolin (S. 483) und Benzylamin bei 100° (Bu., Kamphausen, Schneider, *J. pr.* [2] **67**, 217). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 162°. Schwer löslich in Chloroform.

1-Phenyl-4-v-m-Xylylthiosemicarbazid $C_{15}H_{17}N_3S$ = $C_6H_5.NH.NH.CS.NH.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus v-m-Xylylsenföl (Spl. Bd. II, S. 310) und Phenylhydrazin (Bc., *B.* **32**, 1012). — Krystalle. Schmelzp.: 210° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

1-Phenyl-4-a-m-Xylylthiosemicarbazid $C_{15}H_{17}N_3S$ = $C_6H_5.NH.NH.CS.NH.C_6H_3(CH_3)_2$. Schmelzp.: 159° (M., *B.* **32**, 1084).

2-Phenyl-4-a-m-Xylylthiosemicarbazid $C_{15}H_{17}N_3S$ = $C_6H_5.N(CS.NH.C_8H_9).NH_2$. Schmelzp.: 145° (M., *B.* **32**, 1084).

1-p-Bromphenyl-4-α-Naphtylthiosemicarbazid $C_{17}H_{14}N_3BrS$ = $Br.C_6H_4.NH.NH.CS.NH.C_{10}H_7$. Schmelzp.: 185° (M., *B.* **32**, 1086).

1-p-Bromphenyl-4-β-Naphtylthiosemicarbazid $C_{17}H_{14}N_3BrS$ = $Br.C_6H_4.NH.NH.CS.NH.C_{10}H_7$. Schmelzp.: 202° (M., *B.* **32**, 1086).

2-p-Bromphenyl-4-β-Naphtylthiosemicarbazid $C_{17}H_{14}N_3BrS$ = $Br.C_6H_4.N(CS.NH.C_{10}H_7).NH_2$. Schmelzp.: 183° (M., *B.* **32**, 1086).

2-Phenyl-4-Diphenylmethylthiosemicarbazid $C_{20}H_{19}N_3S$ = $(C_6H_5)_2CH.NH.CS.N(C_6H_5).NH_2$. *B.* Aus Diphenylmethylisothiocyanat und Phenylhydrazin (Wheeler, *Am.* **26**, 356). — Platten (aus Alkohol + Aethylbenzoat). Schwer löslich in Alkohol. Schmilzt bei 178°, wird dann wieder fest und schmilzt zum zweiten Mal bei 198° unter Zersetzung.

2- oder 1-Phenyl-4-Phenyl-α-naphtylmethyl-Thiosemicarbazid $C_{24}H_{21}N_3S$ = $(C_6H_5)(C_{10}H_7)CH.NH.CS.N(C_6H_5).NH_2$ (I) bezw. $(C_6H_5)(C_{10}H_7)CH.NH.CS.NH.NH.C_6H_5$ (II). *B.* Man bromirt α-Benzylnaphtalin (Spl. Bd. II, S. 125), setzt das Bromproduct mit KCNS um und lässt auf das nun entstandene Isothiocyanat Phenylhydrazin einwirken (Wh., Jamieson, *Am. Soc.* **24**, 751). — Schmilzt roh bei ca. 154°, nach dem Wiedererkalten bei 174—175°, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 178—179°. (Wahrscheinlich Umlagerung von I in II, s. oben die Formeln).

Aethylenderivate des Diphenylthiosemicarbazids *s. Hptw. Bd. IV, S. 679, Z. 5 und 9 v. o.*

Verbindung $C_{15}H_{14}N_3ClS$ = $C_6H_5.NH.N:C\langle{}^{S}_{N.C_6H_5}\rangle C(CH_3)Cl$. *B.* Aus 1,4-Diphenylthiosemicarbazid (S. 441) und Acetylchlorid in siedendem Benzol (Bu., Sch., *J. pr.* [2] **67**, 253). — Blättchen aus Alkohol-Aether. Schmelzp.: 218°. Geht durch alkoholisches Ammoniak in Endothio-Methyldiphenyldihydrotriazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1107) über. Durch wässeriges Ammoniak entstehen Phenylsenföl und eine Verbindung $C_{22}H_{22}ON_4S$ (s. u.).

Verbindung $C_{22}H_{22}ON_4S$. *B.* Aus der Verbindung $C_{15}H_{14}N_3ClS$ (s. o.) durch wässeriges Ammoniak (Bu., Sch., *J. pr.* [2] **67**, 254). — Fast farblose Krystalle. Schmelzpunkt: 152°.

1-Phenyl-1-Acetyl-3(S)-Methyl-4-Phenylthiosemicarbazid, β-Phenyl-β-acetylhydrazino-Phenylimino-Methanthiomethan $C_{16}H_{17}ON_3S$ = $C_6H_5.N(CO.CH_3).NH.C(:N.C_6H_5).SCH_3$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von β-Phenylhydrazino-Phenylimino-Methanthiomethan (S. 442) mit Essigsäureanhydrid (Bu., Ho., *B.* **34**, 343). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 139—140°. Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol, schwerer in Benzol, sehr wenig in Aether und Ligroïn. Schwache Base. Spaltet beim Kochen mit alkoholischem Kali Methylmercaptan ab.

1-Phenyl-4-Carboxymethylthiosemicarbazid $C_9H_{11}O_2N_3S$ = $C_6H_5.NH.NH.CS.NH.CO_2.CH_3$. *B.* Aus Carboxymethylthiocarbimid und Phenylhydrazin (Doran, *Soc.* **79**, 911). — Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 180°. Ziemlich löslich in Alkohol, schwer in heissem Benzol, unlöslich in kaltem Alkohol und Wasser. Alkoholische Lösung giebt mit $AgNO_3$ ein weisses Silbersalz, welches sich beim Kochen schwärzt.

***Phenyldithiobiazolonthiol, 3-Phenyl-Thiobiazolthion(2)-thiol(5)** $C_8H_6N_2S_3$ = $C_6H_5.N—N$ / $SC.S.C.SH$ (*S. 683*). [.... Phenylhydrazin .... Alkohol .... CS_2 .... (Busch, *B.* 27, 2510]; D.R.P. 81431; *Frdl.* IV, 1325). — Wird durch Natriumamalgam zu Phenylthiobiazolinsulfhydrat (S. 478) reducirt. Durch Benzoldiazoniumchlorid entsteht aus dem Kaliumsalz ein Diazosulfid als gelber Niederschlag, der nach dem Aufnehmen in Aether beim Verdunsten derselben als gelbes verpuffendes Oel hinterbleibt (Busch, Stramer, *J. pr.* [2] 60, 189).

Aethyläther $C_{10}H_{10}N_2S_3$ = $C_6H_5.N—N$ / $SC.S.C.S.C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz und C_2H_5J (B., St., *J. pr.* [2] 60, 187). — Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 66°. Addirt Jod und Brom.

Dijodid des Aethylesters $C_{10}H_{10}N_2J_2S_3$. Bronceglänzende dunkelrothe Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 123°. $Na_2S_2O_3$ nimmt das Jod wieder heraus (B., St., *J. pr.* [2] 60. 187).

Phenyldithiobiazolon-Thio-3,4-diaminobenzol $C_{14}H_{12}N_4S_3$ = $(C_8H_5N_2S_2)S \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot NH_2$. *B.* Aus Phenyldithiobiazolondisulfid (S. 446) durch o-Phenylendiamin, neben dem in Alkohol leicht löslichen Phenyldithiobiazolonthiol-Salz des Amins (rosafarbene Nadeln, Schmelzp.: 180°) (B., Wolff, *J. pr.* [2] 60, 192). — Kryställchen aus Benzol. Schmelzp.: 159—160°. Löslich in heissem Alkohol. Wird als salzsaures Salz durch $NaNO_2$ in eine Aziminoverbindung $C_{14}H_9N_5S_3$ (s. u.) verwandelt.

Phenyldithiobiazolon-Thio-aziminobenzol $C_{14}H_9N_5S_3$ = $(C_8H_5N_2S_2)S \cdot C_6H_3 <^{N}_{\cdot NH} > N$. *B.* Aus Phenyldithiobiazolon-Thio-3,4-diaminobenzol (s. o.) durch salpetrige Säure (B., W., *J. pr.* [2] 60, 193). — Nadeln aus Alkohol oder Eisessig. Schmelzp.: 186—187°. Ziemlich löslich nur in Alkohol und Eisessig. Schwach saurer Natur.

Phenyldithiobiazolon-Thio-3,5-diaminobenzol $C_{14}H_{12}N_4S_3$ = $(C_8H_5N_2S_2)S \cdot C_6H_3(NH_2)_2$. *B.* Aus Phenyldithiobiazolondisulfid (S. 446) mit m-Phenylendiamin (B., W., *J. pr.* [2] 60, 193). — Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 164—165°. Schwer löslich in Aether und Alkohol, leicht in Chloroform mit grüner Fluorescenz.

Benzyläther des Phenyldithiobiazolonthiols $C_{15}H_{12}N_2S_3$ = $C_6H_5.N—N$ / $SC.S.C.S.C_7H_7$. Schwachgelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 93° (B., St, *J. pr.* [2] 60, 188).

Phenyldithiobiazolon-Thio-α-aminonaphtalin $C_{18}H_{13}N_3S_3$ = $C_8H_5N_2S_2.S^4.C_{10}H_6.NH_2^1$. *B.* Aus Phenyldithiobiazolondisulfid (S. 446) und α-Naphtylamin (B., W., *J. pr.* [2] 60, 195). — Nadeln aus Chloroform-Alkohol. Schmelzp.: 132—133°. Löslich in organischen Mitteln in der Wärme, leicht löslich in Chloroform. — $C_{18}H_{13}N_3S_3.HCl$. Farblose Nädelchen (aus Alkohol durch Aether).

Phenyldithiobiazolon-Thio-β-aminonaphtalin $C_{18}H_{13}N_3S_3$ = $C_8H_5N_2S_2.S^1.C_{10}H_6.NH_2^2$. *B.* Aus Phenyldithiobiazolondisulfid (S. 446) und β-Naphtylamin (B., W., *J. pr.* [2] 60, 195). — Farblose Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 152°. Ziemlich löslich in den gewöhnlichen Mitteln. — Chlorhydrat. Schwachgelbe Tafeln.

Aethylenäther des Phenyldithiobiazolonthiols $C_{18}H_{14}N_4S_6$ = $C_6H_5.N—N$ / $SC.S.C.S.CH_2.CH_2.S.C.S.CS$ / $N—N.C_6H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz durch $C_2H_4Br_2$ (B., St., *J. pr.* [2] 60, 188). — Prismen. Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in heissem Benzol, schwer in Alkohol.

Benzoylderivat des Phenyldithiobiazolonthiols $C_{15}H_{10}ON_2S_3$ = $C_8H_5N_2S_2.S.CO.C_6H_5$. Nadeln aus Chloroform-Alkohol. Schmelzp.: 154°. Leicht löslich in heissem Chloroform und Benzol (B., St., *J. pr.* [2] 60, 188).

***Phenyldithiobiazolonhydrosulfamin** $C_8H_7N_3S_3$ = $C_6H_5.N—N$ / $SC.S.C.S.NH_2$ (*S. 684*). Durch Aceton entstehen in complicirter Reaction zwei Verbindungen $C_{16}H_{17}N_5S_6$ und

1-Phenyl-4-Methylphenylcarbaminylthiosemicarbazid $C_{15}H_{16}$[illegible] [illegible]): durch [illegible]

1-Phenyl-4-Diphenylcarbaminylthiosemicarbazid $C_{20}H_{18}$[illegible] [illegible] ... [illegible] Benzalsulfin [illegible] ... [illegible] *J. pr.* [2] 60, [illegible] ... [illegible] löslich in Chloro[illegible] ... [illegible]

1-Phenylthiosemicarbazid-S-Essigsäure [illegible] ... $= C_6H_5N_2S_2C_2$[illegible] ... [illegible] Methoxybenzaldehyd ... [illegible] Schmelzp.: 145—146°.

[illegible] ... $C_6H_5(N_2S_2C_2)$.S.N.CH. [illegible] ... *J. pr.* [2] [illegible] ... Zersetzung).

1-Methyl-1-Phenylthiosemicarbazid [illegible] ... $= C_6H_5N_2S_2C_2$.S.N:CH.C_6H_4O. [illegible] ... B., W., *J. pr.* [2] 60, [illegible] ... Schmelzp.: 152°. Schwer [illegible] ... Salzsäure unter Bildung von [illegible]

1-Phenyl-1,4-Di[illegible] ... [illegible] CH_3[illegible] *B.* Aus Phenyldithio[illegible] ... [illegible] Reaction, neben einer schwer [illegible] ... 60, [illegible] — Gelbliche Nädelchen [illegible] ... Löslich in den gebräuchlichen Mitteln. [illegible]

[illegible] ... S.NH($C_6H_5N_2S_2$.S)C(CH_3)[illegible] *B.* Aus Phenyl[illegible] ... [illegible] Reaction, neben einer Verbindung [illegible] ... — Wasserhelle, glasglänzende Prismen [illegible] ... Löslich nur in heissem Chloroform, Eisessig, [illegible] ... Lauge oder Salzsäure nicht, durch H_2SO_4 [illegible]

[illegible] $= C_6H_5N_2S_2$.S)C(CH_3)(C_6H_5)(?). *B.* Aus Phenyldithio[illegible] ... [illegible] durch Methylbenzylketon (B., W., *J. pr.* [2] 60, 204).

[illegible] $= C_6H_5N_2S_2$.S.NH($C_6H_5N_2S_2$.S)C(CH_3).C_6H_5(?). *B.* Aus [illegible] (S. 445—446) und Acetophenon (B., W., *J. pr.* [2] 60, [illegible] ... durch Alkohol). Schmelzp.: 158—159°.

[illegible]disulfid $C_{16}H_{14}N_4S_4 = [C_6H_5N_2S_2S—]_2$ (*S. 684*). Liefert [illegible] ... alkoholischem Kali auch Phenylthiourethan. Durch Diamine und [illegible] ... die analogen Producte gewonnen wie mit Anilin; es reagiren aber [illegible] ... und Diphenylamin (B., St., *J. pr.* [2] 60, 190). Wird beim Er[illegible] ... und CH_3J gespalten unter Bildung des S-Methyläthers vom [illegible] (S. 446) (B., Lingenbrink, *J. pr.* [2] 61, 331).

[illegible]thiocarbazid $C_{13}H_{14}N_4S = CS(NH.NH.C_6H_5)_2$ (*S. 685*). *B.* Bei Ein[illegible] ... Ammoniak auf Phenyldithiocarbazinsäure (S. 437) in der [illegible] ... *B.* 30, [illegible]). Bei der Elektrolyse von phenyldithiocarbazinsaurem [illegible] an der Anode (Schall, Kraszler, *C.* 1899 I, 128).

3-Phenyl-5-Aminothiobiazolon(2) $\begin{matrix} H_2N.C.S \\ \| \quad >CO \\ N.N.C_6H_5 \end{matrix}$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 676, Z. 13 v.o.*

3-Phenyl-5-Methylaminothiobiazolon(2) $C_9H_9ON_3S = \begin{matrix} CH_3.NH.C.S \\ \| \quad >CO. \\ N.N.C_6H_5 \end{matrix}$ *B.* Aus 1-Phenyl-4-Methylthiosemicarbazid (stabiles Methylphenylthiosemicarbazid, vgl. S. 440) und Phosgen in Benzol (Marckwald, *B.* 32, 1084). — Schmelzp.: 240°.

Isomere Verbindung $C_9H_9ON_3S = \begin{matrix} C_6H_5.N \quad\quad\quad N \\ HSC<\begin{matrix} O——— \\ N(CH_3) \end{matrix}>C \end{matrix}$ (?) [1-Phenyl-4-Methyl-[illegible]-Endoxy-1,5-Dihydrotetrazolthiol(3)?]. Zur Constitution vgl.: Busch, Holzmann, *B.* 34, [illegible]. *B.* Aus 1-Phenyl-4-Methylthiosemicarbazid (labiles Methylphenylthiosemicarbazid, vgl. S. [illegible]) und Phosgen in Benzol neben etwas 3-Phenyl-5-Methylaminothiobiazolon (M., *B.* 32, 1084). — Schmelzp.: 208°.

3-p-Bromphenyl-5-Aethylaminothiobiazolon(2) $C_{10}H_{10}ON_3BrS$ = $\begin{matrix} H_5.NH.C.S \\ \parallel \;>CO \\ N.N.C_6H_4Br \end{matrix}$. *B.* Aus 1-p-Bromphenyl-4-Aethylthiosemicarbazid (S. 441) und ...n in Benzol (M., *B.* **32**, 1084). — Schmelzp.: 244°.

...re **Verbindung** $C_{10}H_{10}ON_3BrS$ = $\begin{matrix} C_6H_4Br.N \qquad N \\ HS.\dot{C}<^{O}_{N(C_2H_5)}>\ddot{C} \end{matrix}$?. *B.* Aus 2-p-Brom...hylthiosemicarbazid (S. 441) und Phosgen in Benzol (M., *B.* **32**, 1084). — ...

...**henyliminobiazolyl-μ-Mercaptan** *von Marckwald* $C_{14}H_{11}ON_3S$ (*S. 686,* ... Busch, Holzmann (*B.* **34**, 325) *zu formuliren:* $\begin{matrix} C_6H_5\,N \qquad N \\ HS.\dot{C}<^{O}_{N(C_6H_5)}>\ddot{C} \end{matrix}$ ... **...phenyl-3,5-Endooxy-1,5-Dihydrotriazolthiol(5)** *zu bezeichnen.* ... *thiosemicarbazid* .... $COCl_2$ .... (Marckwald, *B.* **25**, 3110]; B., *B.* ... Durch Erwärmen von Phenylhydrazin-a-Thiocarbonsäureanilid-b-Carbonsäure-... S. 448) mit verdünnter Natronlauge (B., Grolmann, *B.* **34**, 2328). — Nädelchen aus Alkohol. Schmilzt bei 216—221° (B.). Bei der Alkylirung entstehen Thioäther (s. u.). Durch Einwirkung von H_2O_2 entsteht Endooxy-Diphenyldihydrotriazol (S. 431) (B., H.). Durch $KMnO_4$ entsteht 1,4-Diphenylurazol (B.).

***S-Methylderivat** $C_{15}H_{13}ON_3S$ = $\begin{matrix} C_6H_5.N \text{———} N \\ CH_3S.\dot{C}<^{O}_{N(C_6H_5)}>\ddot{C} \end{matrix}$? *Im Hptw. Bd. IV, S. 686, Z. 11 v. o. als* „**Diphenyliminobiazolonyl-μ-Methylsulfid**" *aufgeführt.* *B.* Aus α-Phenylhydrazino-Phenylimino-Methanthiomethan (S. 441) und Phosgen in Aether-Toluol (B., H., *B.* **34**, 340). Durch Methylirung von 1,4-Diphenyl-5-Thiourazol (B., *B.* **35**, 974). — Spaltet sich mit Alkalien in 1,4-Diphenylurazol und Methylmercaptan (B., *B.* **35**, 978).

3-Chlorphenyl-5-Anilinothiobiazolon(2) $C_{14}H_{10}ON_3SCl$ = $\begin{matrix} C_6H_5.NH.C.S \\ \parallel \;>CO \\ N.N.C_6H_4Cl \end{matrix}$.

a) o-Chlorverbindung. *B.* Aus 1-o-Chlorphenyl-4-Phenylthiosemicarbazid (S. 442) und Phosgen in Benzol (M., *B.* **32**, 1085). — Schmelzp.: 171°.

b) m-Chlorverbindung. Schmelzp.: 185—186° (M., *B.* **32**, 1085).

c) p-Chlorverbindung. Schmelzp.: 217° (M., *B.* **32**, 1084).

Isomere Verbindung aus 2-p-Chlorphenyl-4-Phenylthiosemicarbazid (vgl. S. 442) $C_{14}H_{10}ON_3SCl$ = $\begin{matrix} C_6H_4Cl.N \text{———} N \\ HS.\dot{C}<^{O}_{N(C_6H_5)}>\ddot{C} \end{matrix}$. Schmelzp.: 204—205° (M., *B.* **32**, 1084).

3-p-Chlorphenyl-5-p-Chloranilinothiobiazolon(2) $C_{14}H_9ON_3SCl_2$ = $\begin{matrix} Cl.C_6H_4.NH.C.S \\ \parallel \;>CO \\ N.N.C_6H_4Cl \end{matrix}$. *B.* Aus 1,4-Di-p-chlorphenylthiosemicarbazid (S. 442) und $COCl_2$ (M., *B.* **32**, 1084). Schmelzp.: 155°.

Isomere Verbindung aus 2,4-Bis-p-chlorphenylthiosemicarbazid (vgl. S. 442) $C_{14}H_9ON_3SCl_2$ = $\begin{matrix} C_6H_4Cl.N \text{———} N \\ HS.\dot{C}<^{O}_{N(C_6H_4Cl)}>\ddot{C} \end{matrix}$. Schmelzp.: 249° (M., *B.* **32**, 1084).

3-p-Bromphenyl-5-Anilinothiobiazolon(2) $C_{14}H_{10}ON_3SBr$ = $\begin{matrix} C_6H_5.NH.C.S \\ \parallel \;>CO \\ N.N.C_6H_4Br \end{matrix}$. *B.* Aus 1-p-Bromphenyl-4-Phenylthiosemicarbazid (S. 442) und Phosgen (M., *B.* **32**, 1084). — Schmelzp.: 216°.

Isomere Verbindung aus 2-p-Bromphenyl-4-Phenylthiosemicarbazid $C_{14}H_{10}ON_3SBr$ = $\begin{matrix} C_6H_4Br.N \qquad N \\ HS.\dot{C}<^{O}_{N(C_6H_5)}>\ddot{C} \end{matrix}$. Schmelzp.: 255° (M., *B.* **32**, 1084).

3-m-Nitrophenyl-5-Anilinothiobiazolon(2) $C_{14}H_{10}O_3N_4S$ = $\begin{matrix} C_6H_5.NH.C.S \\ \parallel \;>CO \\ N.N.C_6H_4.NO_2 \end{matrix}$. Schmelzp.: 223° (M., *B.* **32**, 1085).

$C_{11}H_{10}ON_2S_2$ (s. u.); durch M[illegible] Acetophenon eine Verbi[illegible]

m-Nitrobenzylid[illegible] $C_{16}H_{10}O_2N_4S_2$ = C_6H[illegible] sulfamin (S. 445) u[illegible] 200). Nädelch[illegible] form und Benzo[illegible]

Phenyldi[illegible] $CH^3.C_6H_4.O$[illegible] (B., W., *J.* [illegible] Löslich i[illegible]

Ph[illegible] C_6H[illegible] 60.

[illegible] **3.5-Endothio-1,4,5-Tr[illegible]** [illegible] B., H., *B.* **34**, 324 Anm.

[illegible] (S. 483) und Anilin be[illegible] [illegible] Durch Erhitzen von 1.4-Di[illegible] [illegible] (B., H., *B.* **34**, 324 Anm[illegible] [illegible] + Natronlauge (B., K.[illegible] [illegible] die unter Druck aus Alkoho[illegible] [illegible] Schmelzp.: 334—336° werden. Seh[illegible] [illegible] Chloroform. Schwach basisch [illegible] Durch Erhitzen mit alkoholischen [illegible]

[illegible] N_2S = $CH_3.C_6H_3.NH.C.S$ >CO $N.N.C_6H$[illegible]

[illegible] und Phosgen in Benzol (M., *B.* **32**

[illegible] Aus 2-Phenyl-4-a[illegible] [illegible] *B.* **32**. [illegible] — Schmelz-

[illegible] N_2S = $C_6H_5.NH.C.S$ >CO. $N.N.C_6H_5$

[illegible] (S. 481, Z. [illegible] v. o.) und [illegible]

[illegible] N_2SBr = [illegible]

[illegible] (S. 443) und [illegible]

[illegible] Aus 2-p-Brom-

[illegible] **32** [illegible] — Schmelz-

[illegible] **-S-Methylester** [illegible] Aethylester (s. u.) [illegible] Schmelzp.: 186°. Wird [illegible] Kochen in alkalischer [illegible]

[illegible] $C_{11}H_{12}O_2N_2S$. [illegible] Aus Phenylisocyanat [illegible] **24**, [illegible] — [illegible] Einwirkung von Aethyl- [illegible] 5-Phe-

[illegible] Aus Phenylisocyanat [illegible] **24** [illegible] — Schmelzp.: 156°.

[illegible] N_2S [illegible] *B.* **34**. [illegible] Alk[illegible]

[illegible] **-S-Methyl-O-Aethyl-** [illegible] Aus dem O-Aethyl- [illegible] — Krystalle aus [illegible]

☛ **Berücksichtigung der Litteratur für den IV. Ergänzungsband.**

Schlusstermin für die vollständige Berücksichtigung der Litteratur: **1. Juli 1903.**

Eine weitere Berücksichtigung der Litteratur während des Druckes findet nicht statt.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

ERGÄNZUNGSBÄNDE

ZUR DRITTEN AUFLAGE DES

HANDBUCHS

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

F. BEILSTEIN.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT,

REDIGIRT VON

PAUL JACOBSON.

VIERUNDFÜNFZIGSTE LIEFERUNG

(ERGÄNZUNGSBAND IV, LIEFERUNG 8).

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

COMMISSIONSVERLAG VON LEOPOLD VOSS IN HAMBURG.

1905.

Inhaltsverzeichniss der dreiundfünfzigsten Lieferung,

entsprechend Bd. IV, S. 588—686 des Hauptwerkes.

ERGÄNZUNGSBÄNDE

ZUR DRITTEN AUFLAGE DES

HANDBUCHS

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

F. BEILSTEIN.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT,

REDIGIRT VON

PAUL JACOBSON.

VIERUNDFÜNFZIGSTE LIEFERUNG

(ERGÄNZUNGSBAND IV, LIEFERUNG 8).

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

COMMISSIONSVERLAG VON LEOPOLD VOSS IN HAMBURG.

1905.

Verzeichniss der vorkommenden Abkürzungen.

1. Abkürzungen der Litteratur-Quellen.

A. = LIEBIG's Annalen der Chemie.
A. ch. = Annales de chimie et de physique.
Am. = American chemical Journal.
Am. Soc = Journal of the american chem. Society.
A. Pth. = Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie.
Ar. = Archiv der Pharmacie.
B. = Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
B. Ph. P. = Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie.
Bl. = Bulletin de la société chimique de Paris.
C. = Chemisches Centralblatt.
C. r. = Comptes rendus de l'Académie des sciences.
Ch. I. = Chemische Industrie.
Ch. Z. = Chemiker Zeitung.
Chem. N. = Chemical News.
D. = DINGLER's polytechnisches Journal.
D.R.P. = Patentschrift des Deutschen Reiches.
El. Ch. Z. = Elektrochemische Zeitschrift.
Fr. = (FRESENIUS') Zeitschrift für analytische Chemie.
Frdl. = FRIEDLAENDER's Fortschritte der Theerfarbenfabrikation (Berlin, Springer).
G. = Gazzetta chimica italiana.
H. = (HOPPE-SEYLER's) Zeitschrift für physiologische Chemie.
J. = Jahresbericht der Chemie.
J. pr. = Journal für praktische Chemie.
J. Th. = Jahresbericht der Thierchemie.
L. V. St. = Landwirthschaftliche Versuchsstationen.
M. = Monatshefte für Chemie.
P. C. H. = Pharmaceutische Centralhalle.
P. Ch. S. = Proceedings of the chemical Society.
Ph. Ch. = Zeitschrift für physikalische Chemie.
R. = Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
R. A. L. = Atti della reale Accademia dei Lincei (Rendiconti).
Soc. = Journal of the chemical society of London.
W. = WIEDEMANN's Annalen der Physik.
Z. = Zeitschrift für Chemie.
Z. a. Ch. = Zeitschrift für anorganische Chemie.
Z. Ang. = Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. B. = Zeitschrift für Biologie.
Z. El. Ch. = Zeitschrift für Elektrochemie.
Z. Kr. = Zeitschrift für Krystallographie.
Ж. = Journal der russischen chemischen Gesellschaft.

2. Fernere Abkürzungen.

a. = unsymmetrisch.
B. = Bildung.
conc. = concentrirt.
corr. = corrigirt.
D. = Dichte.
D^{16} = Dichte bei 16°.
D^{16}_{4} = Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser v. 4°.
Darst. = Darstellung.
Hptw. = Hauptwerk (3. Aufl. v. BEILSTEIN's Handb. der organ. Chemie).
i. D. = im Dampf.
K = Elektrolytische Dissociationsconstante.
Kp = Siedepunkt.
Kp_{740} = Siedepunkt unter einem Drucke von 740 mm.
n (in Verbindung mit Namen) = normal.
n (in Verbindung mit Zahlen) = Brechungscoefficient.
% = Procent
%ig = procentig.
rac. = racemisch.
s. = symmetrisch.
s. o. = siehe oben.
s. u. = siehe unten.
Schmelzp. = Schmelzpunkt.
Spl. = Supplement (Ergänzungsband).
V. = Vorkommen.
v. = benachbart.
verd. = verdünnt.
m = meta.
o = ortho.
p = para.

Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk

(BEILSTEIN's Handbuch der organischen Chemie. III. Auflage.)

1. Ein „*Stern*" * vor dem Namen der Verbindung (im Ergänzungsband) bedeutet, dass die Verbindung schon im Hauptwerk an der entsprechenden Stelle beschrieben ist.

2. Die in *Klammern gesetzten, cursiv gedruckten Zahlen* hinter den mit * bezeichneten Verbindungen im Ergänzungsbande geben die Seite an, auf welcher die gleiche Verbindung im entsprechenden Bande des Hauptwerks zu finden ist.

3. Findet man im Texte eine *geschweifte Klammer:* {...}, so bedeutet dies, dass die an die Klammer sich unmittelbar anschliessenden Angaben nur Ergänzungen zu denjenigen Sätzen des Hauptwerkes sind, welche durch die innerhalb der Klammer aufgeführten Stichworte bezeichnet sind.

4. In den *Seitenüberschriften* findet man in fetter Cursivschrift innerhalb geschweifter Klammern diejenigen Seiten des Hauptwerkes angegeben, zu welchen die auf der betreffenden Seite des Ergänzungsbandes befindlichen Ergänzungen gehören.

5. *Berichtigungen zum Hauptwerk* sind in Cursiv-Schrift gesetzt.

Phenylhydrazin-a-Carbonsäureanilid-b-Thiocarbonsäurediäthylester $C_{18}H_{21}O_2N_3S = C_6H_5.N(CO.NH.C_6H_5).N:C(O.C_2H_5)(S.C_2H_5)$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 111° (Wh., D., *Am.* **24**, 441).

Phenylhydrazin-a-Carbonsäureanilid-b-Thiocarbonsäure-S-Benzylester $C_{21}H_{19}O_2N_3S = C_6H_5.N(CO.NH.C_6H_5).NH.CO.S.CH_2.C_6H_5$. Schmelzp.: 150°. Löslich in Benzol und Alkohol, unlöslich in Wasser (Wh., D., *Am.* **24**, 440).

Phenylhydrazin-a-Thiocarbonsäurephenylhydrazid-b-Carbonsäureäthylester $C_{16}H_{18}O_2N_4S = C_6H_5.N(CS.NH.NH.C_6H_5).NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Phenylhydrazin-a-Thiocarbonylchlorid-b-Carbonsäureäthylester (S. 444) und Phenylhydrazin in Aether (B., G., *B.* **34**, 2329). — Blättchen. Schmelzp.: 138°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, viel schwerer in Aether und Benzol.

Phenylhydrazin-a-Carbonsäureanilid-b-Thiocarbonsäureanilid, 1-Carbanilino-1,4-Diphenylthiosemicarbazid $C_{20}H_{18}ON_4S = C_6H_5.NH.CO.N(C_6H_5).NH.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Durch 20 Minuten langes Kochen einer alkoholischen Lösung von 2,4-Diphenylsemicarbazid (S. 432) und Phenylsenföl (B., Frey, *B.* **36**, 1368). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Aether, löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. — Chlorhydrat. Nadeln. Schmelzp.: 190°.

***3-Phenyl-5-Anilino-Thiobiazolonanil(2)** $C_{20}H_{16}N_4S$ =

$$\begin{array}{c} C_6H_5.N\text{——}N \\ C_6H_5.N:C \quad C.NH.C_6H_5 \\ S \end{array}$$

(*S. 687, Z. 3 v. o.*). *B.* Durch Erwärmen von α-Phenylhydrazino-Phenylimino-Methanthiomethan (S. 441) mit Phenylsenföl, unter Entwickelung von Methylmercaptan (B., H., *B.* **34**, 343). — Schmelzp.: 155—156°. Leicht löslich, ausser in Ligroïn.

1,4-Diphenyl-3-Anilinotriazolthion(5) $C_{20}H_{16}N_4S$ =

$$\begin{array}{c} C_6H_5.N\text{——}N \\ SC \quad C.NH.C_6H_5 \\ N.C_6H_5 \end{array} ?$$

B. Aus β-Phenylhydrazino-Phenylimino-Methanthiomethan (S. 442) und Phenylsenföl in siedendem Alkohol, unter Entwickelung von Methylmercaptan (B., H., *B.* **34**, 344). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 179°. Leicht löslich in heissem Benzol und Alkohol, sehr leicht in Chloroform, ziemlich schwer in Aether, sehr wenig in Ligroïn. Nicht basisch. Giebt ein Methylderivat vom Schmelzp.: 112—113°.

3-Phenyl-5-Methylanilino-Thiobiazolonanil(2) $C_{21}H_{18}N_4S$ =

$$\begin{array}{c} C_6H_5.N\text{——}N \\ C_6H_5.N:C \quad C.N(CH_3).C_6H_5 \\ S \end{array}$$

B. Durch kurzes Erwärmen von 3-Phenyl-5-Anilino-Thiobiazolonanil(2) (s. o.) mit CH_3J und alkoholischem Kali (B., H., *B.* **34**, 344). — Säulchen aus Alkohol. Schmelzp.: 143—144°. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

3-Phenyl-5-Anilinothiobiazolthion(2) $C_{14}H_{11}N_3S_2$ =

$$\begin{array}{c} C_6H_5.N\text{——}N \\ SC \quad C.NH.C_6H_5 \\ S \end{array}$$

B. Durch Erwärmen von in Benzol suspendirtem 1,4-Diphenylthiosemicarbazid (S. 441) mit Thiophosgen (Busch, Holzmann, *B.* **34**, 335). — Nadeln (aus wenig Benzol). Schmelzp.: 188—189°. Löslich in Aether und Alkohol, sehr wenig löslich in Ligroïn.

3-Phenylthiobiazolonanil(2)-thiol(5) $C_{14}H_{11}N_3S_2$ =

$$\begin{array}{c} C_6H_5.N\text{——}N \\ C_6H_5.N:C \quad C.SH \\ S \end{array}$$

B. Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen phenyldithiocarbazinsauren Kaliums (vgl. S. 437) und Phenylsenföl auf 115° (B., Wolpert, *B.* **34**, 312). Durch Eintragen von 2,4-Diphenylthiosemicarbazid (S. 441) in eine gekühlte Lösung von Thiophosgen in Benzol (B., H., *B.* **34**, 334). — Spiessige Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 171—172°. Kaum löslich in Aether und Benzol.

3-Phenylthiobiazolonanil(2)-Disulfid(5,5') $C_{28}H_{20}N_6S_4$ =

$$\left[\begin{array}{c} C_6H_5.N\text{——}N \\ C_6H_5.N:C \quad C.S- \\ S \end{array}\right]_2.$$

B. Durch Oxydation des 3-Phenylthiobiazolonanil(2)-thiols(5) (s. o.) mit $FeCl_3$ (B., W., *B.* **34**, 312). — Gelbe Nädelchen aus Chloroform-Alkohol. Schmelzp.: 106—107°. In conc. Salzsäure farblos löslich.

***Rhodanäthylsulfinphenylhydrazon, Phenylhydrazon des Dithiokohlensäureäthylenesters** $C_9H_{10}N_2S_2 = C_6H_5.NH.N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{S.CH_2}{S.CH_2}$ (*S. 687*). *B.* Aus phenyldithiocarbazinsaurem Kalium (vgl. S. 437) und Aethylenbromid in Alkohol (BUSCH, LINGENBRINCK, *J. pr.* [2] **65**, 477). — Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 92°. Leicht löslich in Aether. Wird durch siedende verdünnte Schwefelsäure gespalten zu Phenylhydrazin und Ketomethenäthendisulfid (Hptw. Bd. I, S. 887) (B., L., *J. pr.* [2] **61**, 344).

Bromderivat *s. S. 439.*

***Derivate der Glykolsäure** (*S 687*). **Glykolsäurephenylhydrazid** $C_8H_{10}O_2N_2 = HO.CH_2.CO.N_2H_2.C_6H_5$. *B.* Aus Glykolsäure und Phenylhydrazin beim Erwärmen (P. MAYER, *B.* **36**, 140). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 115—120°. Löslich in heissem Wasser, Alkohol und Essigäther.

p-Bromphenoxacetylphenylhydrazin $C_{14}H_{13}O_2N_2Br = Br.C_6H_4.O.CH_2.CO.NH.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Phenyl-p-Bromphenoxacetat und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung (VANDEVELDE, *C.* **1898** I, 938). — Weisse Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 174°. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in heissem Alkohol.

o-Oxyphenoxyacetylphenylhydrazin $C_{14}H_{14}O_3N_2 = HO.C_6H_4.O.CH_2.CO.NH.NH.C_6H_5$. *B.* Aus dem Lacton der Brenzkatechinglykolsäure und Phenylhydrazin in Aether (LUDEWIG, *J. pr.* [2] **61**, 361). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 191° (L.); 193° (MOUREU, *Bl.* [3] **21**, 105).

Eugenolätherglykolsäurephenylhydrazid $C_{18}H_{20}O_3N_2 = C_{10}H_{11}O_2.CH_2.CO.NH.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Kochen der Eugenolätherglykolsäure mit Phenylhydrazin (CLAUSER, *M.* **22**, 132). — Tafeln. Schmelzp.: 113°.

c) **Derivate der Säuren* $C_nH_{2n-2}O_3$ (*S. 688—693*).

Glyoxylsäurephenylhydrazon $C_6H_5.NH.N:CH.CO_2H$ und Derivate *s. Hptw. Bd. IV, S. 699—700 u. Spl. Bd. IV, S. 457—458.*

Phenylhydrazon des Formylessigsäuremethylesters $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5.NH.N:CH.CH_2.CO_2.CH_3$. *B.* Man bringt eine abgekühlte wässerige Lösung von Natrium-Formylessigsäuremethylester zu einer Auflösung von Phenylhydrazin in soviel Salzsäure, dass das Natrium vollständig in NaCl übergeht (W. WISLICENUS, BINDEMANN, *A.* **316**, 40). — Gelbliche, sich bald dunkler färbende Kryställchen (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 46° bis 47°. Wandelt sich beim Kochen mit Toluol in eine Verbindung $C_{21}H_{20}O_4N_4$ (Schmelzp.: 183—184°) um. Bei wiederholter Destillation im Vacuum entsteht 1-Phenylpyrazolcarbonsäure(4)-Methylester (S. 346—347).

Phenylhydrazon des Formylessigsäureäthylesters $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5.NH.N:CH.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Man bringt eine abgekühlte wässerige Lösung von Natrium-Formylessigester (vgl. Hptw. Bd. I, S. 584) zu einer Auflösung von Phenylhydrazin in soviel verdünnte Salzsäure, dass das Natrium vollständig in Chlorid übergeführt wird (W. W., B., *A.* **316**, 34). — Gelblich gefärbte Nädelchen (aus warmem Alkohol). Schmelzp.: 54° bis 57°. Färbt sich beim Stehen rothbraun und verschmiert zu einem dunkelgefärbten Harze. Beim Kochen mit Toluol entsteht eine Verbindung vom Schmelzp.: 173—174° (Hptw. Bd. IV, S. 1266, Z. 6 v. o. und Spl. dazu). Geht bei wiederholter Destillation im Vacuum in den Aethylester der 1-Phenylpyrazolcarbonsäure(4) (S. 347) über.

Nitroso-Brenztraubensäurephenylhydrazid $C_9H_{10}O_2N_4 = CH_3.CO.C(OH):N.N(NO).C_6H_5$. *B.* Beim Zufügen von Nitritlösung zu einer eiskalten Lösung von Acetylamidrazon (Hptw. Bd. IV, S. 1229) in verdünnter Salzsäure (BAMBERGER, GROB, *B.* **34**, 539). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 85—85,5° (bei raschem Erhitzen). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Petroleumäther. Löslich in Alkalien. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Bei der Einwirkung von Säuren entsteht Brenztraubensäurephenylhydrazon (s. u.), Nitrosobenzol, Diazobenzol u. s. w.

Acetylamidrazon $CH_3.CO.C(NH_2):N.NH.C_6H_5$ und Derivate *s. Hptw. Bd. IV, S. 1229 und Spl. dazu.*

***Brenztraubensäurephenylhydrazon, α-Benzolazopropionsäure** $C_9H_{10}O_2N_2 = CH_3.C(:N.NH.C_6H_5).CO_2H = CH_3.CH(N:N.C_6H_5).CO_2H$ (*S. 688*). *B.* Bei der Einwirkung von Säuren auf Nitroso-Brenztraubensäurephenylhydrazid (s. o.) (B., G., *B.* **34**, 547). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 186° (bei raschem Erhitzen) (B., G.); 175° (FRANKE, KOHN, *M.* **20**, 885); 185° (DE JONG, *R.* **20**, 96). Wird von Natronlauge roth gefärbt und beim Erwärmen nicht verändert. Schwer löslich in heisser verdünnter Salzsäure (DE J.). Verändert sich allmählich in kalter wässeriger Lösung (DE J., *R.* **20**, 379). Wird an der

[illegible] — [illegible] Alkohol [illegible] Aether, [illegible]

[illegible] Carbon[illegible] -1-Dithio[illegible] C_6H_5. [illegible] Benzol [illegible] in Al[illegible] Aether und Ligroïn [illegible]

1,4-Diphenyl-3,5-[illegible]

[illegible] N [illegible] C_6H_5 [illegible] C [illegible]

[illegible] in Al[illegible] Leicht löslich [illegible] Aether und Benzol.

2-Phenyl-5-[illegible]

[illegible] Erhitzen [illegible] und 125° [illegible]

[illegible] eine Verbind[illegible] [illegible] Farb[illegible] Bildung [illegible] o-Nit[illegible]

[illegible] = CH_3[illegible]

[illegible] Verbindu[illegible]

[illegible] Einwirkung von Diazob[illegible] [illegible] — Farbloe[illegible] [illegible] aus Chloroform [illegible] [illegible] Alkohol [illegible]

[illegible] = $C_6H_5.NH.N$:[illegible] [illegible] — Hellgelbe Nade[illegible] [illegible] Leic[illegible] [illegible] Wasser. Wird, in [illegible] mit [illegible] 451.

[illegible] = $C_6H_4Br.N$[illegible] — Gelbe Nad[illegible]

[illegible] = [illegible] $C_6H_5.N$[illegible] [illegible] 219—220°[illegible]

[illegible] Z. [illegible] [illegible] Aus dem [illegible] Lösung von H[illegible] [illegible] — [illegible] Nadeln (aus [illegible] Aethe[illegible] [illegible] Aus de[illegible] [illegible] — [illegible] Nadeln [illegible]

[illegible] = [illegible] NH.N.CC[illegible] [illegible] — C_6H_5[illegible]

[illegible] = CH[illegible] [illegible] 42 [illegible]

[illegible] C_{15}[illegible] [illegible] säure [illegible] — Schw[illegible] [illegible] Chl[illegible]

[illegible] $C_{\cdot}H_{\cdot}O_{\cdot}N_4$ [illegible] [illegible] — Grosse K[illegible] [illegible] b-Acety[illegible]

[illegible] phenylhy[illegible] [illegible] ende [illegible]

(aus Alkohol). Schmelzp.: 147—148° (bei raschem Erhitzen (unter Aufschäumen). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform (BA., G., *B.* **34**, 546).

***Propionylameisensäurephenylhydrazon** $C_{10}H_{12}O_2N_2$ = $CH_3.CH_2.C(:N.NH.C_6H_5).CO_2H$ (*S. 690*). *B.* Durch Einwirkung von Diazobenzol auf Aethylmalonsäureester (Spl. Bd. I, S. 299) (FAVREL, *C. r.* **132**, 1337). — Farblose Nadeln oder Prismen (aus Benzol oder Alkohol). Schmelzp.: 142—142,5° (VAN DER SLEEN, *R.* **21**, 232); 151—152° (F.).

Phenylhydrazon des Propionylameisensäureäthylesters $C_{12}H_{16}O_2N_2$ = $CH_3.CH_2.C(:N.NH.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. Gelbe Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 191—192° (v. D. SL., *R.* **21**, 235).

Phenylhydrazon des Propionylameisensäurenitrils $C_{10}H_{11}N_3$ = $C_6H_5.NH.N:C(CN).CH_2.CH_3$. *B.* Aus Aethylcyanessigsäureester (Spl. Bd. I, S. 679) und Diazobenzol (F., *C. r.* **132**, 984; *Bl.* [3] **27**, 198). — Schmelzp.: 81—82°.

***Acetessigesterphenylhydrazon** $C_{12}H_{16}O_2N_2$ = $CH_3.C(:N.NH.C_6H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$ (*S. 690*). Einwirkung von Brom: FREER, *Am.* **21**, 63.

Phenylhydrazon des Acetessigsäurementhylesters $C_{20}H_{30}O_2N_2$ = $CH_3.C(:N.NH.C_6H_5).CH_2.CO_2.C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Zusammenschmelzen von Acetessigsäurementhylester (Spl. Bd. III, S. 334) mit Phenylhydrazin (COHN, *M.* **21**, 203). — Monokline Tafeln (v. LANG) aus Weingeist. Schmelzp.: 82—83°. Ziemlich unbeständig (C., TAUSS, *B.* **33**, 731). Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Zersetzt sich beim Stehen an der Luft.

Phenylhydrazon des Acetessigsäureamids $C_{10}H_{13}ON_3$ = $CH_3.C(:N.NH.C_6H_5).CH_2.CO.NH_2$. Schmelzp.: 128° (CLAISEN, R. MEYER, *B.* **35**, 583).

p-Nitrophenylhydrazon des Acetessigsäurementhylesters $C_{20}H_{29}O_4N_3$ = $NO_2.C_6H_4.NH.N:C(CH_3).CH_2.CO_2.C_{10}H_{19}$. Bräunlichgelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 105—106°. $[\alpha]_D$: —42,5° (0,3533 g in 25 ccm Benzol). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, schwer in Ligroïn, unlöslich in Wasser (LAPWORTH, HANN, *Soc.* **81**, 1504).

***Benzolazocrotonsäure** $C_{10}H_{10}O_2N_2$ (*S. 691*). Zur Constitution vgl.: F., *Am.* **21**, 61.

***Aethylester** $C_{12}H_{14}O_2N_2$ = $CH_3.C(N:N.C_6H_5):CH.CO_2.C_2H_5$ (*S. 691*). Wird von Brom unter heftiger HBr-Entwickelung zersetzt (F., *B.* **30**, 737).

S. 691, Z. 27 v. o. statt: „$C_{16}H_{14}N_4O_2$" lies: „$C_{16}H_{14}N_4O$".
S. 691, Z. 28 v. o. statt: „s. Azobenzol" lies: „s. Hptw. Bd. IV, S. 1488".

Phenylhydrazid des Butanalsäurephenylhydrazons $C_{16}H_{18}ON_4$ = $C_6H_5.NH.N:CH.CH_2.CH_2.CO.NH.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Butanalsäure (Spl. Bd. I, S. 240) mit Phenylhydrazin auf 150° (PERKIN jun., SPRANKLING, *Soc.* **75**, 16). — Schmelzpunkt: 192°.

***Isobutyrylameisensäure-Phenylhydrazon** (vgl. Spl. Bd. I, S. 242) $C_{11}H_{14}O_2N_2$ = $(CH_3)_2CH.C(:N.NH.C_6H_5).CO_2H$ (*S. 691*). Schmelzp.: 137° (bei mässig raschem Erhitzen) (FRANKE, KOHN, *M.* **20**, 888).

Phenylhydrazon der bei 31° schmelzenden Isobutyrylameisensäure $C_{11}H_{14}O_2N_2$ = $(CH_3)_2CH.C(:N.NH.C_6H_5).CO_2H$. *Nicht identisch mit dem *Isobutyrylameisensäurephenylhydrazon von Brunner* (s. o.). Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 156—157° (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* **132**, 418).

***Lävulinsäurephenylhydrazon** $C_{11}H_{14}O_2N_2$ = $C_6H_5.NH.N:C(CH_3).CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 691*). {*B.* .... (E. FISCHER, *A.* **236**, 146}; D.R.P. 37727; *Frdl.* I, 225).

***Anhydrid** $C_{11}H_{12}ON_2$ (*S. 691*). {*B.* .... (E. FISCHER, *A.* **236**, 147}; D.R.P. 37727; *Frdl.* I, 225).

***Lävulinsäure-p-Nitrophenylhydrazon** $C_{11}H_{13}O_4N_3$ = $O_2N.C_6H_4.NH.N:C(CH_3).CH_2.CH_2.CO_2H$ (*S. 692*). Schmelzp.: 174—175° (FEIST, *B.* **33**, 2099).

***Phenylhydrazon der Trimethylbrenztraubensäure** (vgl. Hptw. Bd. I, S. 606) $C_{12}H_{16}O_2N_2$ = $(CH_3)_3C.C(:N.NH.C_6H_5).CO_2H$ (*S. 692*). Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 153° (ANSCHÜTZ, RAUFF, *A.* **327**, 204).

Phenylhydrazon des Trimethylbrenztraubensäureäthylesters $C_{14}H_{20}O_2N_2$ = $(CH_3)_3C.C(:N.NH.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 42—43° (CARLINFANTI, *G.* **29** I, 272).

Phenylhydrazon der Dimethyläthylbrenztraubensäure $C_{13}N_{18}O_2N_2$ = $(CH_3)_2(C_2H_5)C.C(:N.NH.C_6H_5).CO_2H$. Blättchen (aus 50%igem Alkohol). Schmelzp.: 146° (ANSCHÜTZ, RAUFF, *A.* **327**, 207).

Phenylhydrazon der Isobutylbrenztraubensäure (vgl. Spl. Bd. I, S. 246) $C_{13}H_{18}O_2N_2$ = $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.C(:N.NH.C_6H_5).CO_2H$. Farblose Nadeln aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 105°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und warmem Benzol (FITTIG, KAEHLBRANDT, *A.* **305**, 63).

Luft nicht oxydirt. Durch Oxydation mit HgO in Alkohol entsteht ... $C_{..}H_{..}O_2N_4$ (Brenztraubensäurephenylhydrazon-Acetylphenylhydrazid?, ... 21, 42). Reagirt mit Hydroxylaminchlorhydrat unter intermediärer Bild... propionsäure (Spl. Bd. I, S. 181) (FULDA, *M.* 23, 916).

*Phenylhydrazon des Brenztraubensäureäthylesters $C_{11}H$. $NH.C_6H_5)CO_2.C_2H_5$ (*S. 688*). *B.* Zwei stereoisomere Modificationen ... die α-Verbindung in grösserer Ausbeute — aus dem E... und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung. Sie werden durch Kry... form getrennt (SIMON, *C. r.* 131, 682). Mit alkoholischem Kali geb... das Hydrazon der Brenztraubensäure (S. 451).

a) *α-Verbindung (*S. 688, Z. 12 v. u.*). *B.* Durch Einw... auf Isobernsteinsäureester (Spl. Bd. I, S. 289) (FAVREL, *C. r.* 13... leicht gelblich, monoklin; aus Aethylalkohol oder Aceton Pris... ödrische Gestalten. Schmelzp.: 118—120° (DUFET, *C.* 1901 II. ... GARTEN, *J. pr.* [2] 64, 243 Anm.); 117—118° (FA.).

b) β-Verbindung. Trikline Tafeln (D., *C.* 1901 II ... Leichter löslich als die α-Verbindung (s. o.). Wird durch ... α-Verbindung verwandelt (S.).

Phenylhydrazon der Brenztraubenglykolsäure C... ...O.CH₂.CO... *S.* Aus α-Methyltetronsäure (Spl. Bd ... chloridlösung unter Kühlung (WOLFF, HEROLD, *A.* 312 ... ...em Wasser) 2 Mol. H_2O enthaltend. Schmelzp. ... lich in Alkohol, schwer in Aether, Chloroform. Be... gelöst, durch Kaliumdichromat blutroth gefärbt. S... in Glykolsäure (Spl. Bd. I, S. 2...) und Brenztraube...

*Brenztraubensäure-p-Bromphenylhydra... [illegible]

[illegible]

a-Methyl-b-Anisoylphenylhydrazin $C_{15}H_{16}O_2N_2 = CH_3.O.C_6H_4.CO.NH.N(CH_3).C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von p-Methoxyphenylnitroformaldehyd-Methylphenylhydrazon (S. 494) mit Alkohol (BA., P., *B.* **36**, 365). Aus Anisoylphenylhydrazin (S. 454), CH_3J und Natriummethylat (BA., P.). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 165—166,5°. Sehr leicht löslich in Eisessig, Aceton und Pyridin, leicht in Benzol und Alkohol, schwer in Ligroïn. Wird durch Amylnitrit in das Nitrosamin des Anisoylphenylhydrazins (S. 454) verwandelt.

o-Oxyphenylessigsäurephenylhydrazid $C_{14}H_{14}O_2N_2 = HO.C_6H_4.CH_2.CO.NH.NH.C_6H_5$. *B.* Aus o-Oxyphenylessigsäurelacton (Spl. Bd. II, S. 916) und Phenylhydrazin (STÖRMER, *A.* **313**, 87). — Blättchen. Schmelzp.: 180°. Löslich in starkem Alkohol.

Phenylhydrazinderivat der 1-Methyl-2-Oxy-5-Nitrobenzoësäure(3) $C_{14}H_{13}O_4N_3$. *B.* Aus dem Chlorid der 5-Nitro-o-Kresotinsäure (vgl. Spl. Bd. II, S. 920, Z. 16 v. o.) und Phenylhydrazin in Benzollösung (FORTNER, *M.* **22**, 948). — Schwachgelblich gefärbte Kryställchen (aus Alkohol oder Eisessig). Schmelzp.: 255° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig.

S. 694, Z. 6 v. o. statt: „$C_{14}H_{14}N_2O_3$" lies: „$C_{14}H_{14}N_2O_2$".

g) *Derivate der Säuren $C_nH_{2n-10}O_3$ (S. 694—698).

***Benzoylameisensäurephenylhydrazon** (vgl. Spl. Bd. II, S. 940) $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5.NH.N:C(C_6H_5).CO_2H$ (*S. 694*). Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 153° (WEDEKIND, *A.* **300**, 247).

*S. 694, Z. 29 v. o. hinter: „Niederschlag" schalte ein: „(Nef, A. **270**, 319)".*

Phenylhydrazon des Benzoylcyanids $C_{14}H_{11}N_3 = C_6H_5.C(CN):N.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von 4-Dimethylaminophenyl (oder Diäthylaminophenyl)-μ-Cyanazomethinphenyl (S. 891) mit salzsaurem Phenylhydrazin in wässerig-alkoholischer Lösung, neben p-Aminodimethylanilin (S. 879) (SACHS, BRY, *B.* **34**, 121). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). Schmelzp.: 152°. Schwer löslich.

S. 695, Z. 16 v. o. statt: „$C_{16}H_{16}N_4O_3$" lies: „$C_{16}H_{16}N_2O_4$".

***Isatinphenylhydrazon** $C_{14}H_{11}ON_3 = C_6H_4\langle{}^{C:N.NH.C_6H_5}_{N}\rangle C.OH$ (*S. 695*). Ist gegen Hydroxylaminchlorhydrat beständig (FULDA, *M.* **23**, 916). Ueber Farbstoffe aus Isatin oder Methylisatin und Arylhydrazinsulfosäuren vgl.: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 40746; *Frdl.* I, 560.

Methylpseudoisatinphenylhydrazon *s. Hptw. Bd. II, S. 1603.*

Isophtalaldehydsäurenitril-Phenylhydrazon *s.* **m-Cyanbenzalphenylhydrazon**, *Hptw. Bd. IV, S. 753.*

Phenylhydrazon der Aldehydo-o-Aminobenzoësäure $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5.NH.N:CH.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. *B.* Aus der Aldehydosäure (Spl. Bd. II, S. 950) und Phenylhydrazin (ELLIOTT, *Soc.* **77**, 214). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 230°. — $Ba(C_{14}H_{12}O_2N_3)_2$. Gelber krystallinischer Niederschlag. — $Ag.C_{14}H_{12}O_2N_3$. Hellgelber Niederschlag.

Phenylhydrazon des Formylphenylessigsäuremethylesters (vgl. Spl. Bd. II, S. 954) $C_{16}H_{16}O_2N_2 = CH_3.CO_2.CH(C_6H_5).CH:N.NH.C_6H_5$. Hellbräunliche Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 116—117°. Geht beim Erhitzen auf 180° in 1,4-Diphenylpyrazolon(5) über (BÖRNER, *C.* **1900** I, 122).

Diphenylhydrazon des Formylphenylessigsäuremethylesters $C_{22}H_{20}O_2N_2 = CH_3.CO_2.CH(C_6H_5).CH:N.N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem α-Methylester und aa-Diphenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 660) direct oder in methylalkoholischer Lösung (B., *C.* **1900** I, 122). — Weisse Nädelchen. Schmelzp.: 86—87°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform.

Diphenylhydrazon des Formylphenylessigsäureäthylesters $C_{23}H_{22}O_2N_2 = C_2H_5.O_2C.CH(C_6H_5).CH:N.N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus der α- oder γ-Form des Formylphenylessigsäureäthylesters (Spl. Bd. II, S. 954—955) und aa-Diphenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 660) direct oder in benzolischer oder methylalkoholischer Lösung (B., *C.* **1900** I, 122). — Fast farblose Prismen vom Schmelzp.: 105—107° oder röthliche Rhomben(?) vom Schmelzp.: 104—105° (aus niedrig siedendem Petroleumäther). Löslich in Alkohol und Aether, weniger leicht löslich in Ligroïn, unlöslich in Wasser.

Diphenylhydrazon des Benzoylessigesters *s. Hptw. Bd. IV, S. 694, Z. 2 v. u.*

Phenylhydrazon des Benzoylessigsäurenitrils $C_{15}H_{13}N_3 = C_6H_5.NH.N:C(C_6H_5).CH_2.CN$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 146—147°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Aether. Lagert sich leicht in sein Isomeres, das 1,3-Diphenyl-5-Iminopyrazolin um, besonders glatt beim Erhitzen wenige Grade über seinen Schmelzpunkt (SEIDEL, *J. pr.* [2] **58**, 137).

Phenylhydrazon der p-Chlordesoxybenzoïncarbonsäure $C_{21}H_{17}O_2N_2Cl = C_6H_5.C(:N_2H.C_6H_5).CH(CO_2H).C_6H_4Cl$. *B.* Aus Chlordesoxybenzoïncarbonsäureamid durch Kochen mit Phenylhydrazinchlorhydrat in Alkohol (v. WALTHER, HIRSCHBERG, *J. pr.* [2] **67**, 386). — Amorphes weisses Pulver (aus 80%igem Alkohol). Schmelzp.: 180°. Zersetzt sich an der Luft. Leicht löslich in organischen Solventien, löslich in Natronlauge, unlöslich in Säuren.

Diphenylhydrazon des p-Chlordesoxybenzoïncarbonsäurenitrils, p-Chlor-α-cyandesoxybenzoïn-Diphenylhydrazon $C_{27}H_{20}N_3Cl = C_6H_5.C[:N_2(C_6H_5)_2].CH(CN).C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erhitzen von p-Chlor-α-Cyandesoxybenzoïn mit der berechneten Menge aa-Diphenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 660) (v. W., H., *J. pr.* [2] **67**, 383). — Farblose Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 95°.

Phenylhydrazon des Phenaceto-p-Chlorbenzylcyanids (vielleicht auch das isomere entsprechende Iminopyrazolon?) $C_{22}H_{18}N_3Cl = C_6H_5.CH_2.C(:N.NH.C_6H_5).CH(CN).C_6H_4Cl$? *B.* Aus α Phenaceto-p-Chlorbenzylcyanid und freiem Phenylhydrazin in Alkohol (v. WALTHER, HIRSCHBERG, *J. pr.* [2] **67**, 392). — Weisse, sich bald gelb färbende Nädelchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 131°. Löslich in den üblichen Solventien.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 698, Z. 9 v. u. als **Diphenylpropanonmethylsäurephenylhydrazid** *bezeichnete Verbindung* $C_{21}H_{18}ON_2$ *ist identisch mit der im Hptw. Bd. IV, S. 699, Z. 7 v. o. als* **Diphenyllävulinsäurephenylhydrazid** *bezeichneten Verbindung.*

Phenylhydrazon des Phenacylhydrozimmtsäuremethylesters $C_{24}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5.C(:N.NH.C_6H_5).CH_2.CH(CH_2.C_6H_5).CO_2.CH_3$. Weisse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 106° (unter Zersetzung) (THIELE, MAYR, *A.* **306**, 187).

Fluorenoncarbonsäure(1)-Phenylhydrazon $C_{20}H_{14}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_3(CO_2H) \\ \vert \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! C:N.NH.C_6H_5$. Hellcitronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 230—232° (unter stürmischer Gasentwickelung). Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, löslich in Carbonaten. Durch Säuren aus dieser Lösung unverändert wieder fällbar (GOLDSCHMIEDT, *M.* **23**, 893).

Fluorenoxalsäure-Phenylhydrazon $C_{21}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4 \!<\! \begin{matrix} CH[C(:N.NH.C_6H_5).CO_2H] \\ \hline \end{matrix} \!>\! C_6H_4$. *B.* Durch Kochen des Fluorenoxalester-Phenylhydrazons (s. u.) mit 20%iger Kalilauge unter Zusatz von Alkohol bis zur Lösung (W. WISLICENUS, DENSCH, *B.* **35**, 761). — Nädelchen (aus sehr viel Benzol). Schmelzpunkt: 200—201° (unter Zersetzung). In Aether leichter löslich als in Alkohol und Eisessig. $FeCl_3$ oder $K_2Cr_2O_7$ färben die orangerothe Lösung in conc. Schwefelsäure intensiv roth, dann violett.

Phenylhydrazon des Fluorenoxalsäureäthylesters $C_{23}H_{20}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_5.NH.N:C.CO_2.C_2H_5 \\ \vert \\ C_6H_4 \!<\! \begin{matrix} CH \\ \hline \end{matrix} \!>\! C_6H_4 \end{matrix}$. *B.* Durch Umkrystallisiren des aus Fluorenoxalester und Phenylhydrazin in Aether entstehenden, bei 125° schmelzenden und sich bei ca. 140° zersetzenden Additionsproducts(?) aus Eisessig (W. W., *B.* **33**, 772). Neben a,b-Benzoylphenylhydrazin (S. 426), durch Erhitzen von Benzoylfluorenoxalester mit Phenylhydrazin auf 130° (W. W., D., *B.* **35**, 764). — Gelbe Kryställchen aus Eisessig. Schmelzp.: 154° bis 155°. Die Lösung in conc. Schwefelsäure wird von $FeCl_3$ roth, dann violett, durch $K_2Cr_2O_7$ roth, violett und schliesslich grün gefärbt.

i) *Derivate der Säuren* $C_nH_{2n}O_4$ *(S. 699—700).*

S. 699, Z. 21 v. u. statt: „**Glyoxalsäurephenylhydrazon**" *lies:* „**Glyoxylsäurephenylhydrazon**".

Glyoxylsäure-o-Nitrophenylhydrazon $C_8H_7O_4N_3 = NO_2.C_6H_4.NH.N:CH.CO_2H$. *B.* Aus Malonsäure und o-Nitrobenzoldiazoniumchlorid (BUSCH, FREY, *B.* **36**, 1378). — Bräunlichgelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 202°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform, Aceton und Eisessig.

Glyoxylsäuremethylester-Phenylhydrazon $C_9H_{10}O_2N_2 = CH_3.O_2C.CH:N.NH.C_6H_5$. Nadeln (aus verdünntem Methylalkohol). Schmelzp.: 139° (HARRIES, *B.* **36**, 1936).

S. 700, Z. 17-18 v. o. die Structurformel muss lauten: „$C_6H_5.N(C_2H_3O).N:CH.CO_2.C_2H_5$".

***Phenylhydrazonglyoxylcarbamidsäure** $C_9H_9O_3N_3 = C_6H_5.NH.N:CH.CO.NH.CO_2H$ (*S. 700*). *B.* {. . . . (KÜHLING, *B.* **24**, 4143}; **31**, 1973). — Schmelzp.: 165°.

Nitrophenylhydrazonglyoxylylcarbamidsäure $C_9H_8O_5N_4 = NO_2.C_6H_4.NH.N:CH.CO.NH.CO_2H$. a) o-Nitroverbindung. *B.* Durch Kochen von Alloxan o-Nitro-

phenylhydrazon (S. 469) mit verdünnter Sodalösung (Kühling, *B.* 31, 1975). — Hellgelbe Nadeln (aus warmem salzsäurehaltigem Alkohol). Schmelzp.: 194—196° (unter Gasentwickelung). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, $CHCl_3$ und heissem Wasser.

b) p-Nitroverbindung. *B.* Durch Kochen von Alloxan-p-Nitrophenylhydrazon (S. 469) mit der berechneten Menge verdünnter Sodalösung (K., *B.* 31, 1976). — Hellgelbe mikroskopische Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol + Wasser). Schmelzpunkt: 193—194° (unter Zersetzung). Verharzt leicht.

Phenylhydrazonglyoxylyl-Phenylharnstoff $C_{15}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5.NH.N:CH.CO.NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Chloracetylphenylharnstoff mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung (neben a-Phenylhydrazinoacetylphenylharnstoff, S. 477) (Frerichs, Beckurts, *Ar.* 237, 351). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 197°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol und Eisessig.

Phenylhydrazonglyoxylyl-p-Aethoxyphenylharnstoff $C_{17}H_{18}O_3N_4 = C_6H_5.NH.N:CH.CO.NH.CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Chloracetyl-p-Aethoxyphenylharnstoff mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung (neben a-Phenylhydrazinoacetyl-p-Aethoxyphenylharnstoff, S. 477) (Frer., B., *Ar.* 237, 353). — Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 151°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol.

Phenylhydrazonglyoxylsäure-Phenylhydrazid und dessen Chlorid s. **Oxydiphenylglyoxazol** *und* **Chlordiphenylglyoxazol**, *Hptw. Bd. IV, S. 756 (Berichtigung dazu im Spl. Bd. IV, S. 490).*

Phenylhydrazon des Glyoxylsäurenitrils $C_8H_7N_3 = C_6H_5.NH.N:CH.CN$. *B.* Bei der Verseifung des α-Benzolazocyanessigesters mit alkoholisch-wässerigem Alkali (neben Benzolazocyanessigsäure (Bertini, *G.* 31 I, 581). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 162°. Sehr leicht löslich in Alkohol, kaltem Eisessig, warmer 50%iger Essigsäure, Natronlauge und Ammoniak. Liefert bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge anscheinend das Phenylhydrazon der Glyoxylsäure.

Nitrosoderivat $C_8H_6ON_4$. *B.* Aus der essigsauren Lösung des Glyoxylsäurenitril-Phenylhydrazons durch vorsichtigen Zusatz von $NaNO_2$ und Versetzen mit Wasser (Bert., *G.* 31 I, 582). — Gelbe Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 157—158°. Löslich in Alkohol und in Alkalien. Durch Einwirkung von Diazobenzol entsteht Formazylazobenzol.

k) **Derivate der Säuren* $C_nH_{2n-2}O_4$ *(S. 700—704).*

Monophenylhydrazon des Oxalsäuredimethylesters $C_{10}H_{12}O_4N_2 = CH_3.O_2C.C(:N.NH.C_6H_5).O.CH_3$. *B.* Aus Dichlorglykolsäuredimethylester (Hptw. Bd. IV, S. 551) und Phenylhydrazin in kaltem Aether (Anschütz, Stiepel, *A.* 306, 14). — Hellgelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 126°. Durch conc. Schwefelsäure erfolgt intensive Blaufärbung.

***Aethylester der Oxalphenylhydrazidsäure, Aethylätheroxalsäurephenylhydrazid** $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5.NH.NH.CO.CO_2.C_2H_5$ *(S. 700).* *B.* Bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf Oxalmalonsäuretriäthylester (Spl. Bd. I, S. 431) (Bouveault, *Bl.* [3] 19, 79). — Weisse Blättchen (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 118°. Unlöslich in Aether. Löslich in siedendem Wasser und in organischen Mitteln (Bülow, *B.* 35, 3684). Zeigt die Bülow'sche Reaction (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 661). Ist leicht und unverändert löslich in verdünnter Natronlauge. Reducirt Fehling'sche Lösung nur langsam in der Kälte, rascher in der Wärme. Wird bei längerem Kochen mit Wasser in Oxalsäure und Phenylhydrazin gespalten. Liefert mit Natriumnitrit und Eisessig eine Nitrosoverbindung (s. u.).

N-Nitrosoderivat $C_{10}H_{11}O_4N_3 = C_2H_5.O.CO.CO.N(NO).NH.C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von $NaNO_2$ auf die eisessigsaure Lösung des Oxalphenylhydrazidsäure-Esters (s. o.) (Bü., *B.* 35, 3685). — Gelbe Nadeln aus Chloroform-Ligroïn. Schmelzp.: 80—81°. Leicht löslich in organischen Mitteln, sowie in kalter verdünnter Natronlauge. Beim Erwärmen der Lösungen erfolgt Zersetzung. Löslich in conc. Schwefelsäure mit violettrother Farbe.

Phenylhydrazon des Aethylätheroxalsäurechlorids $C_{10}H_{11}O_2N_2Cl = C_6H_5.NH.N:CCl.CO_2.C_2H_5$. *B.* Man diazotirt Anilinchlorhydrat und versetzt mit α-Chloracetessigester (Spl. Bd. I, S. 288) und Natriumacetat (Favrel, *C. r.* 134, 1313). — Hellgelbe Krystalle. Schmelzp.: 80—81°.

***Oxamidsäurephenylhydrazid** $C_8H_9O_2N_3 = H_2N.CO.CO.NH.NH.C_6H_5$ *(S. 700, Z. 21 v. u.).* Schmelzp.: 235° (Bü., *B.* 35, 3686); 231° (Pickard, Allen, Bowdler, Carter, *Soc.* 81, 1566). Leicht löslich in kaltem verdünnten Alkali.

Methyloxamidsäurephenylhydrazid $C_9H_{11}O_2N_3 = CH_3.NH.CO.CO.NH.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Behandeln von Oxalphenylhydrazidsäure-Aethylester (s. o.) in alkoholischer Lösung mit Methylaminlösung (Bü., *B.* 35, 3687). — Löslich in siedendem Aceton, absolutem Alkohol u. s. w., schwer löslich in Aether und Benzol. Giebt die Bülow'sche Reaction (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 661).

N-Nitrosoderivat $C_9H_{10}O_3N_4$ = $CH_3.NH.CO.CO.N(NO).NH.C_6H_5$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 115—116°. Leicht löslich in organischen Mitteln (BÜ., *B.* **35**, 3687). Löst sich in conc. Schwefelsäure mit violettrother Farbe. Löslich in verdünnten Laugen.

Aethyloxamidsäurephenylhydrazid $C_{10}H_{13}O_2N_3$ = $C_2H_5.NH.CO.CO.NH.NH.C_6H_5$. Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 181—182° (BÜ., *B.* **35**, 3687).

N-Nitrosoderivat $C_{10}H_{12}O_3N_4$ = $C_2H_5.NH.CO.CO.N(NO).NH.C_6H_5$. Schwach gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 107—108° (BÜ., *B.* **35**, 3688). Löslich in verdünnter Natronlauge und conc. Schwefelsäure, in letzterer mit rothvioletter Farbe.

Oxanilphenylhydrazid $C_{14}H_{13}O_2N_3$ = $C_6H_5.NH.CO.CO.NH.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Phenylhydroxyloxamid (Spl. Bd. II, S. 208) und Phenylhydrazin durch Kochen in alkoholischer Lösung (PICKARD, A., Bow. C., *Soc.* **81**, 1567). — Nadeln aus Essigsäure. Schmelzpunkt: 228° (unter Zersetzung). Unlöslich in Sodalösung. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Giebt BÜLOW's Reaction.

Nitrooxanilphenylhydrazid $C_{14}H_{12}O_4N_4$ = $NO_2.C_6H_4.NH.CO.CO.NH.NH.C_6H_5$. a) o-Nitroverbindung. *B.* Aus o-Nitrophenylhydroxyloxamid und Phenylhydrazin (P., A., Bow., C., *Soc.* **81**, 1568). — Gelbe Nadeln aus Essigsäure. Schmelzp.: 181° (unter Zersetzung). Reducirt FEHLING'sche Lösung. Giebt BÜLOW's Reaction.

b) m-Nitroverbindung. *B.* Analog der o-Verbindung (s. o.) (P., A., Bow., C., *Soc.* **81**, 1569). — Gelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 184°.

c) p-Nitroverbindung. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 217° (unter Zersetzung). Reducirt FEHLING'sche Lösung (P., A., Bow., C., *Soc.* **81**, 1570).

Oxalsäureamidoxim-Amidphenylhydrazon $C_8H_{11}ON_5$ = $C_6H_5.NH.N:C(NH_2).C(NH_2):N.OH$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1312, Z. 4 v. o.*

Oxamidsäureacetylphenylhydrazid $C_{10}H_{11}O_3N_3$ = $NH_2.CO.CO.NH.N(CO.CH_3).C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen der Lösung des Oxamidsäurephenylhydrazids (S. 458) mit Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$ (BÜ., *B.* **35**, 3686). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 221° bis 222°. Löst sich in conc. Schwefelsäure ohne Färbung. Durch Zusatz von Oxydationsmitteln und Erwärmen der Lösung erfolgt violettrothe Färbung.

Derivate des Oxamidsäure-Halbnitrils *s.* **Cyanamidrazon, Formylphenylhydrazindicyanid** *und* **b-Dicyan-aa-Isobutyrylphenylhydrazin**, *Hptw. Bd. IV, S. 742.*

***Oxalsäurebisphenylhydrazid** $C_{14}H_{14}O_2N_4$ = $C_2O_2(NH.NH.C_6H_5)_2$ (*S. 701, Z. 9 v. o.*). Schwach gelbliche Blättchen (aus heisser verdünnter Sodalösung). Schmelzp.: 274° (BÜ., *B.* **35**, 3688). Sehr wenig löslich in organischen Mitteln, leicht in verdünnter Natronlauge. Wird erst beim Erhitzen mit conc. Alkalilaugen in Oxalsäure und Phenylhydrazin gespalten.

Oxalsäurebisacetylphenylhydrazid $C_{18}H_{18}O_4N_4$ = $C_6H_5.N(CO.CH_3).NH.CO.CO.NH.N(CO.CH_3).C_6H_5$. *B.* Aus Oxalsäurebisdiphenylhydrazid (s. o.), Eisessig und überschüssigem Essigsäureanhydrid durch längeres Sieden, rascher bei Gegenwart von $ZnCl_2$ oder unter Einleiten von HCl (BÜ., *B.* **35**, 3689). — Schwer löslich oder unlöslich in organischen Mitteln, sehr leicht in verdünnter Kalilauge und conc. Schwefelsäure ohne Färbung.

S. 701, Z. 15 v. o. statt: „*G. 24* [2]" *lies:* „*G. 24* [1]".

S. 701, Z. 33 v. o. statt: „**Oxalurhydrazid**" *lies:* „**Oxalurphenylhydrazid**".

Oxamid-Bisphenylhydrazon und sein Diisobutyryl-Derivat *s.* **Diamidrazon**, *Hptw. Bd. IV, S. 743 und* **b-Cyan-di-aa-Isobutyrylphenylhydrazin**, *Hptw. Bd. IV, S. 742.*

***Alloxanphenylhydrazin** (*S. 701*). *Vgl. auch* „**Alloxanphenylhydrazon**", *Hptw. Bd. IV, S. 721 und Spl. Bd. IV, S. 469.*

***1-Phenyl-3-Oxypyrazolon(5)** $C_9H_8O_2N_2$ = $C_6H_5.N\!\left\langle\begin{matrix} N{=}C.OH \\ CO.CH_2 \end{matrix}\right.$ (*S. 702, Z. 14 v. o.*).

Zur Darstellung vgl.: MICHAELIS, RÖHMER, *B.* **31**, 3007. — Wird von $POCl_3$ beim 12-stdg. Erhitzen auf 100° in 1-Phenyl-3-Chlorpyrazolon(5), beim 6-stdg. Erhitzen auf 150° in 1-Phenyl-3,5-Dichlorpyrazol übergeführt. Liefert mit CH_3J in alkoholisch-alkalischer Lösung 1-Phenyl-3-Methoxy-4,4-Dimethylpyrazolon(5).

*Derivate der Bernsteinsäure (*S. 703—704*). ***n*-Aethylenphenylhydrazidbernsteinsäure** $C_{22}H_{26}O_6N_4$ = $C_2H_4[N(C_6H_5).NH.CO.C_2H_4.CO_2H]_2$ (*S. 703*). {*B.* .... (BURCHARD, ...}; MICHAELIS, D.R.P. 51964; *Frdl.* II, 581).

***Bernsteinsäurebisphenylhydrazid** $C_{16}H_{18}O_2N_4$ = $C_6H_5.NH.NH.CO.CH_2.CH_2.CO.NH.NH.C_6H_5$ (*S. 703, Z. 1 v. u.*). *B.* Aus Succinylchlorid und Phenylhydrazin (BLAISE, *Bl.* [3] **21**, 646). — Schmelzp.: 167° (BL.); 212—212,5° (BÜLOW, *B.* **35**, 3690). Fast unlöslich in Aether.

Bernsteinsäurebis-a-acetylphenylhydrazid $C_{20}H_{22}O_4N_4$ = $[.CH_2.CO.NH.N(CO.CH_3).C_6H_5]_2$. *B.* Aus Bernsteinsäurebisphenylhydrazid (s. o.), Eisessig und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von $ZnCl_2$ (BÜ., *B.* **35**, 3690). — Schmelzp.: 197°. Schwer

ester in Alkohol oder Propionylacetessigester und Benzoldiazoniumchloridlösung unter Kühlung bei Gegenwart von Natriumacetat (B., HAILER, *B.* **35**, 919).

Das aus Acetessigester und Benzoldiazoniumchlorid erhaltene Product schmilzt unscharf, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, zwischen 60° und 84°; vielleicht hängt dies mit der Existenz zweier isomerer Formen zusammen (KJELLIN, *B.* **30**, 1965). Flüchtig mit Wasserdampf. Löst sich in kalter verdünnter Natronlauge mit intensiv gelber Farbe und wird aus der Lösung durch CO_2 unverändert gefällt (B.). Lässt sich durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem $ZnCl_2$ acetyliren unter Bildung von Acetylglyoxylsäureester-α-Acetylphenylhydrazon (S. 462) (B., H.). Reagirt mit p-Nitrobenzaldehyd bei Gegenwart von NaOH unter Bildung von 2-Benzolazo-5-p-Nitrophenylpenten(4)-on(3)-säure(1) Aethylester (PRAGER, *B.* **36**, 1449). Giebt mit kalter alkalischer Benzoldiazoniumlösung Formazylameisensäureester (Hptw. Bd. IV, S. 1228) (BAMBERGER, WHEELWRIGHT, *J. pr.* [2] **65**, 137).

Menthylester $C_{20}H_{28}O_3N_2$ = $C_6H_5.N:N.CH(CO.CH_3).CO_2.C_{10}H_{19}$. Krystalle. Schmelzp.: 76—77°. In 1½%iger Benzollösung ist $[\alpha]_D$ anfangs —21,62° und steigt im Verlauf einiger Tage bis —52,52° (LAPWORTH, *P. Ch. S.* Nr. 267).

***Amid** $C_{10}H_{11}O_2N_3$ = $C_9H_9ON_2(CO.NH_2)$ (*S. 705*). *Darst.* Durch Zufügen von 50 ccm wässerigen Ammoniak zur gekühlten Lösung von 2 g Benzolazoacetessigester (S. 460—461) in 30 ccm Alkohol (BÜ., *B.* **32**, 205). — Schmelzp.: 151° (CLAISEN, K. MEYER, *B.* **35**, 583). Geht beim Kochen mit Phenylhydrazin für sich oder in essigsaurer alkoholischer Lösung in 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzolazopyrazolon(5) über (BÜ.).

Methylamid $C_{11}H_{13}O_2N_3$ = $C_9H_9ON_2(CO.NH.CH_3)$. *B.* Durch Zufügen von überschüssiger 33%iger Methylaminlösung zur Lösung von Benzolazoacetessigester (S. 460—461) in möglichst wenig Alkohol (BÜ., *B.* **32**, 206). — Gelbe oder glänzende grauweisse Nadeln. Schmelzp.: 150,5°. In organischen Solventien, heisser 5%iger Natronlauge und conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich.

α-Benzolazo-β-Aminocrotonsäureäthylester bezw. Phenylhydrazon des Acetessigesterimids $C_{12}H_{15}O_2N_3$ = $C_6H_5.N:N.C(CO_2.C_2H_5):C(NH_2).CH_3$ bezw. $C_6H_5.N:N.CH(CO_2.C_2H_5).C(:NH).CH_3$ bezw. $C_6H_5.NH.N:C(CO_2.C_2H_5).C(:NH).CH_3$. *B.* Aus Diazobenzol und β-Aminocrotonsäureester in salzsaurer Lösung (P., *B.* **34**, 3603). Rhombisch geformte gelbe Tafeln (aus Benzol + Petroleumäther). Schmelzp.: 102—103°. Leicht löslich in organischen Mitteln, ausser in Petroleumäther. In verdünnten Säuren schon in der Kälte leicht löslich. Die Aminogruppe wird durch Säuren oder Alkalien oder kochendes Wasser leicht abgespalten. Mit p-Nitrobenzaldehyd in alkoholischer Lösung entsteht eine Verbindung $C_{17}H_{14}O_4N_4$ (s. u.).

Verbindung $C_{17}H_{14}O_4N_4$ = $\begin{matrix} CH_3.C{=}N \quad CH.C_6H_4.NO_2 \\ C_6H_5.N:N.CH.CO.O \end{matrix}$. *B.* Aus äquivalenten Mengen Benzolazo-Aminocrotonsäureäthylester (s. o.) und p-Nitrobenzaldehyd in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (P., *B.* **34**, 3603). — Gelbe Krystalle. Schmelzpunkt: 176—177°. Ziemlich schwer löslich. Wird durch alkoholische Schwefelsäure in p-Nitrobenzaldehyd und Benzolazoacetessigsäure (S. 460) gespalten.

α-Benzolazo-β-Methylaminocrotonsäureäthylester $C_{13}H_{17}O_2N_3$ = $C_6H_5.N:N.C(CO_2.C_2H_5):C(NH.CH_3).CH_3$ bezw. $C_6H_5.N:N.CH(CO_2.C_2H_5).C(:N.CH_3).CH_3$. *B.* Aus Diazobenzol und β-Methylaminocrotonsäureester in salzsaurer Lösung (P., *B.* **34**, 3604). — Orangefarbene Krystalle. Schmelzp.: 113—114°. Ziemlich schwer löslich in Petroleumäther, sonst leicht löslich. Leicht löslich in verdünnten Säuren. Säuren und Alkalien spalten leicht Methylamin ab. Mit p-Nitrobenzaldehyd entsteht 2-Benzolazo-3-Methylimino-5-p-Nitrophenylpentanol(5)-säure(1)-Aethylester.

***Butandionsäurebisphenylhydrazon, Acetylglyoxylsäurebisphenylhydrazon, Benzolazoacetessigsäure-β-Phenylhydrazon** $C_{16}H_{16}O_2N_4$ = $CH_3.C(:N.NH.C_6H_5).C(:N.NH.C_6H_5).CO_2H$ (*S. 705—706*). Zur Constitution vgl.: BÜ., *B.* **32**, 202. — *B.* Aus benzolazoacetessigsaurem Natrium (S. 460) und Phenylhydrazin in wässerig-alkoholischer Lösung durch ½-stdg. Kochen (BÜ., *B.* **32**, 202). — Das Natriumsalz wird durch Kohlensäure, Essigsäure oder verdünnte Mineralsäuren unter Bildung der freien Säure zerlegt, welche beim Erwärmen in saurer Lösung in Benzolazo-Phenylmethylpyrazolon übergeht.

Aethylester $C_{18}H_{20}O_2N_4$ = $CH_3.C(:N.NH.C_6H_5).CH(N:N.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Man löst 5 g Benzolazoacetessigester (S. 460—461) in 50 ccm Alkohol, fügt 2,4 g Phenylhydrazin hinzu und lässt die Mischung 34 Stunden in der Kälte stehen, giebt sechs Mal nach je 12 Stunden 5 ccm Wasser hinzu und trennt von gleichzeitig entstandenem 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzolazopyrazolon(5) durch Auslesen (BÜ., *B.* **32**, 207). — Orangegelbe Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 108—109°. Geht bei längerem Kochen mit organischen Solventien, schnell beim Erhitzen mit Eisessig, 10%iger Salzsäure oder alkoholischer Kalilauge in 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzolazopyrazolon(5) über.

Amid $C_{16}H_{17}ON_5 = CH_3.C(:N_2H.C_6H_5).C(:N_2H.C_6H_5).CO.NH_2$. *B.* Durch Erwärmen von Benzolazoacetessigsäureamid (S. 461) mit Phenylhydrazin auf 110° bis zum Beginn der NH_3-Entwickelung (Bü., *B.* **32**, 2081). — Krystalle aus Benzol-Ligroin. Schmelzp.: 186° bis 187°. Oxydationsmittel färben die citronengelbe Lösung in conc. Schwefelsäure blaugrün, dann braunroth. Geht beim Kochen mit Eisessig in 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzolazopyrazolon(5) über.

p-Chlorbenzolazoacetessigsäurementhylester $C_{20}H_{27}O_3N_2Cl = C_6H_4Cl.N:N.CH(CO.CH_3).CO_2.C_{10}H_{19}$. Schmelzp.: 103—105°. In Benzollösung ist $[\alpha]_D$ anfangs —15,43°, es steigt auf —55,79° (L., *P. Ch.* S. Nr. 267).

S. 706, Z. 27 v. o. statt „**Acetessigsäureäthylesterazobrombenzol**" *lies:* „**Acetessigsäureäthylesterazo-o-Brombenzol**".

p-Brombenzolazoacetessigsäurementhylester $C_{20}H_{27}O_3N_2Br = C_6H_4Br.N:N.CH(CO.CH_3).CO_2.C_{10}H_{19}$. Schmelzp.: 119—121°. In Benzollösung ist $[\alpha]_D$ anfangs —12,94°, es steigt auf —46,88° (L., *P. Ch.* S. Nr. 267).

***Butandionsäurenitrophenylhydrazon, Nitrobenzolazoacetessigsäure** $C_{10}H_9O_5N_3 = O_2N.C_6H_4.NH.N:C(CO.CH_3).CO_2H$ (*S. 706*) *bis* *Die im Hptw. Bd. IV, S. 706, Z. 7—6 v. u. enthaltenen Angaben beziehen sich auf p-Nitrobenzolazoacetessigsäureäthylester. Der Artikel ist hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1467 u. Spl. dazu.*

Acetylphenylhydrazon des Butandionsäureäthylesters, Acetylglyoxylsäureester-α-Acetylphenylhydrazon $C_{14}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5.N(CO.CH_3).N:C(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Benzolazoacetessigester (S. 460—461), Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Zinkchlorid (Bü., H., *B.* **35**, 919). — Tafeln oder Prismen aus Alkohol. Schmelzp. 119—120°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Aether und Ligroin. Die schwach gelbe Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch $K_2Cr_2O_7$ erst intensiv gelb, dann braun. Durch KOH wird die Acetylgruppe wieder abgespalten. Liefert durch Reduction mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure in Alkohol Acetanilid.

***Butandionsäure-3-Oxim-2-Phenylhydrazon, 2-Benzolazo-3-Isonitrosobuttersäure** $CH_3.C(:N.OH).C(:N.NH.C_6H_5).CO_2H$ (*S. 706, Z. 4 v. u.*). *Vgl. dazu den Artikel* „**Acetessigsäurephenylhydrazonoxim**" *im Hptw. Bd. IV, S. 690 und den daselbst anschliessenden Artikel über* Verbindung $C_{20}H_{20}O_3N_6$.

Phenylhydrazon des Isonitrosoacetessigsäuremethylphenylhydrazids $C_{17}H_{19}O_2N_5 = CH_3.C(:N.NH.C_6H_5).C(:N.OH).CO.N(C_6H_5).NH.CH_3$. *B.* Aus Nitrosoantipyrin durch Einwirkung von Phenylhydrazin (Knorr, Müller, *A.* **328**, 68). — Weisse Nadeln (aus Alkohol oder Essigester). Zersetzungspunkt: 210°. Am leichtesten löslich in Eisessig und heissem Alkohol, schwerer in Essigester und Chloroform, fast unlöslich in Aether, Benzol, Wasser und Ligroin. Die Lösungen in indifferenten Medien färben sich bei längerem Erhitzen grün. Zersetzt sich in Eisessiglösung schon beim Stehen in der Kälte, rascher bei gelindem Erwärmen. Die kalt bereitete Eisessiglösung färbt sich mit α-Naphtylamin violett. Verdünnte Mineralsäuren wirken in der Kälte nicht ein, beim Erhitzen bewirken sie weitgehende Zersetzung. Zerfällt beim Kochen der Lösung in überschüssiger verdünnter Natronlauge in a,b-Methylphenylhydrazin (vgl. S. 422) und Phenylmethyl-Isonitrosopyrazolon. — $NaC_{17}H_{18}O_2N_5$. Farblose Nadeln, die in Berührung mit Wasser dissociiren und auch durch CO_2 zerlegt werden.

Methyläther $C_{18}H_{21}O_2N_5$. *B.* Aus dem Natriumsalze (s. o.) und CH_3J in methylalkoholischer Lösung (Kn., Mü., *A.* **328**, 68). — Prismen. Zersetzungspunkt: 208°.

Benzoylverbindung $C_{24}H_{23}O_3N_5$. *B.* Aus dem Natriumsalze (s. o.) durch Einwirkung von Benzoylchlorid + Alkali (Kn., Mü., *A.* **328**, 68). — Zersetzungspunkt: 179°.

p-Bromphenylhydrazon des Isonitrosoacetessigsäuremethylphenylhydrazids $C_{17}H_{18}O_2N_5Br = CH_3.C(:N.NH.C_6H_4Br).C(:N.OH).CO.N(C_6H_5).NH.CH_3$. *B.* Aus (10,8 g) Nitrosoantipyrin und (10 g) p-Bromphenylhydrazin (S. 422) in (50 ccm) Alkohol bei Wasserbadwärme (Kn., Mü., *A.* **328**, 73). — Weisse Blättchen (aus Alkohol) vom Schmelzp.: 205° (unter Zersetzung), bezw. Prismen (aus Essigester), 1 Mol. Krystallessigester enthaltend.

α-Phenylhydrazon des 4-Brombutandionsäureäthylesters $C_{12}H_{13}O_3N_2Br = C_6H_5.NH.N:C(CO.CH_2Br).CO_2.C_2H_5$. *B.* Man lässt zu einer abgekühlten Lösung von 100 g γ-Bromacetessigester in 300 g Alkohol langsam eine aus 44,5 g Anilin und 40 g $NaNO_2$ hergestellte Diazolösung fliessen und fügt dann 150 g Natriumacetat in Portionen hinzu (Wolff, Fertig, *A.* **313**, 19). — Gelbe Nadeln (aus heissem verdünnten Alkohol). Schmelzp.: 80° bis 81°. Leicht löslich in Alkohol und Ligroin, schwer in Wasser. Löst sich leicht in Natronlauge, wobei 1-Phenyl-4-Oxypyrazolcarbonsäure(3) entsteht.

Phenylhydrazon der **2-Phenoxy-3-Brombuten(2)-al(4)-säure(1)** $C_{16}H_{13}O_3N_2Br = HO_2C.C(O.C_6H_5):C(Br).CH:N.NH.C_6H_5$. *B.* Aus mucophenoxybromsaurem Kalium und Phenylhydrazinchlorhydrat in kalter wässeriger Lösung (Bistrzycki, Herbst, *B.* **34**, 3012). — Tiefgelbe mikroskopische Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 157° (unter

Zersetzung). Löslich in Alkohol und kalter verdünnter Soda, fast unlöslich in Benzol. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Phenylphenoxybrompyridazon (Spl. zu Bd. IV, S. 817).

Ketoangelicalactonphenylhydrazon $C_{11}H_{10}O_2N_2$. a) Labile Form $\begin{matrix} CH_3.C.O.CO \\ CH.C:N.NH.C_6H_5 \end{matrix}$? *B.* Bei Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf β-Brom-α-Ketovalerolactoncarbonsäure in wässeriger Lösung (WOLFF, *A.* **317**, 17). — Gelbrothe Nadeln (aus lauwarmem Alkohol). Schmelzp.: 128—129°. Leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in Aether, Benzol und Wasser. Die Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch Kaliumdichromat blauviolett gefärbt. Geht beim Schmelzen, sowie beim anhaltenden Kochen mit Alkohol in die isomere Verbindung vom Schmelzp.: 177° (s. u.) über; beim Erwärmen mit K_2CO_3 in verdünnter alkoholischer Lösung entsteht 1-Phenyl-5-Methylpyrazolcarbonsäure(3).

b) Stabile Form $\begin{matrix} CH_2:C.O.CO \\ CH_2.C:N.NH.C_6H_5 \end{matrix}$? *B.* Aus der labilen Form (s. o.) beim Schmelzen oder anhaltendem Kochen mit Alkohol (W., *A.* **317**, 18). — Hellgelbe Nadeln aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 177°. Die Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch Kaliumdichromat blauviolett gefärbt. Geht beim Kochen mit Sodalösung ebenfalls in 1-Phenyl-5-Methylpyrazolcarbonsäure(3) über.

Isonitroso-Hexanonsäurephenylhydrazon *s. Hptw. Bd. IV, S. 692.*

m) **Derivate der Säuren* $C_nH_{2n-4}O_4$ bis $C_nH_{2n-20}O_4$ (*S. 708—712*).

Campheroxalsäuremethylesterphenylhydrazon $C_{19}H_{24}O_3N_2$ = $C_8H_{14}<\begin{matrix} C{=}C.CO.O.CH_3 \\ CO\ NH.NH.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus Methylcampheroxalat und Phenylhydrazin in Ligroïn-Lösung bei 2½-stdg. Kochen (TINGLE, *Am.* **20**, 335). — Weisse Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 204—205°. Unlöslich in Ligroïn, sehr wenig löslich in Chloroform, Benzol und Aether, leicht in Alkohol, Methylalkohol und Essigester. Giebt beim Eindampfen mit Eisessig Phenylcamphopyrazolcarbonsäure-Methylester (Spl. zu Bd. IV, S. 864).

***Campheroxalsäureäthylesterphenylhydrazon, Campheroxalsäureäthylesterphenylhydrazid** $C_{20}H_{26}O_3N_2$ (*S. 709*). Constitution wahrscheinlich: $C_8H_{14}<\begin{matrix} C{=}C.CO_2.C_2H_5 \\ CO\ NH.NH.C_6H_5 \end{matrix}$ (T., *Am.* **20**, 339). — Reducirt Quecksilberoxyd.

Verbindung $C_{20}H_{24}O_3N_2$ = $C_8H_{14}<\begin{matrix} C\quad C.CO.O.C_2H_5 \\ CO\quad N:N.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Campheroxalsäureesterphenylhydrazon (s. o.) wird mit ätherischer Wasserstoffsuperoxydlösung oxydirt (B. und A. TINGLE, *Am.* **21**, 258). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 210°.

S. 709, Z. 18 v. o. statt: „i-Derivat" lies: „Derivat der Säure vom Schmelzpunkt: 141°".

S. 709, Z. 21 v. o. statt: „r-Derivat" lies: „Derivat der Säure vom Schmelzpunkt: 120—121°".

***o-Oxyphenylglyoxylsäurephenylhydrazon** $C_{14}H_{12}O_3N_2$ = $HO.C_6H_4.C(:N.NH.C_6H_5).CO_2H$ (*S. 709, Z. 21 v. u.*). Vgl. dazu: STÖRMER, KAHLERT, *B.* **35**, 1646 Anm.

p-Nitro-m-Methoxyphenylbrenztraubensäurephenylhydrazon $C_{16}H_{15}O_5N_3$ = $(NO_2)^4(CH_3.O)^3C_6H_3.CH_2.C(:N.NH.C_6H_5).CO_2H$. Gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 107° bis 108° (REISSERT, *B.* **31**, 898).

Phenylhydrazon des 2-Benzoyl-5-Chlorpentanolids(1,4) $C_{18}H_{17}O_2N_2Cl$ = $C_6H_5.C(:N.NH.C_6H_5).CH.CO$ / $CH_2.CH.CH_2Cl$ (>O). Schmelzp.: 148—150° (HALLER, *C. r.* **132**, 1461).

Phenylhydrazon des Chromosantonins $C_{21}H_{24}O_3N_2$. *B.* Aus 5 g Chromosantonin, 60 ccm 98%iger Essigsäure und 5 ccm Phenylhydrazin (MONTEMARTINI, *G.* **32** I, 341). — Von dem entsprechenden weissen Phenylhydrazon des unbelichteten Santonins nur durch seine Färbung unterschieden. Ueberführbar in die weisse Modification.

Benzoylglyoxylsäureester-α-Acetylphenylhydrazon $(C_6H_5.CO)(C_2H_5.O.CO)C:N.N(CO.CH_3)(C_6H_5)$ *s. Spl. zu Bd. IV, S. 1472.*

Beständig gegen kochende Alkalilaugen. Wandelt sich beim Erhitzen ziemlich vollständig in die isomere, bei 170—200° schmelzende Verbindung (S. 464) um.

Truxillsäure-Derivate *s. Hptw. Bd. IV, S. 712, sub n.*

n) **Derivate der Säuren* $C_nH_{2n-22}O_4$ *bis* $C_nH_{2n-36}O_4$ *(S. 712).*

Phenylhydrazon des Perinaphtalid-Methylphenylketons $C_{26}H_{20}O_2N_2$ = $C_{10}H_6\langle{}^{CH.CH_2.C(:N.NH.C_6H_5).C_6H_5}_{CO}\rangle O$. *B.* Aus dem Perinaphtalid-Methylphenylketon oder dessen Oxim durch Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Eisessig (ZINK, *M.* **22**, 827). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 155—160°. Durch Einwirkung von Hydroxylamin entsteht das Oxim des Perinaphtalid-Methylphenylketons.

o) **Derivate der Säuren mit 5 Atomen Sauerstoff* (*S. 712—719*).

Erythronsäurephenylhydrazid $C_{10}H_{14}O_4N_2$ = HO.CH$_2$.CH(OH).CH(OH).CO.NH.NH.C_6H_5. a) d-Verbindung. *B.* Aus der Säure oder dem Lacton bei 100° (RUFF, *B.* **32**, 3680). — Drusen prismatischer Blätter aus Essigester. Schmelzp.: 128° (corr.). $[\alpha]_D^{20}$: +17,5° (c = 3,458).

b) l-Verbindung. Blättchen aus Essigester. Schmelzp.: 127° (corr.) (R., *B.* **34**, 1369).

Phenylhydrazid der Methyltetronsäure $C_{11}H_{16}O_4N_2$ = CH$_3$.[CH(OH)]$_3$.CO.NH.NH.C_6H_5. Weisse Blättchen aus Essigester. Schmelzp.: 169° (corr.) (RUFF, *B.* **35**, 2367).

***Aepfelsäurebisphenylhydrazid** $C_{16}H_{18}O_3N_4$ = C_6H_5.NH.NH.OC.CH(OH).CH$_2$.CO.NH.NH.C_6H_5 (*S. 712*). *B.* Aus 1 Mol.-Gew. l-Brombernsteinsäure (Spl. Bd. I, S. 286) und 3 Mol.-Gew. Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur oder aus Aepfelsäureester (Spl. Bd. I, S. 355) und Phenylhydrazin (LUTZ, *C.* **1900** II, 1012). Aus Aepfelsäuremethylenester und Phenylhydrazin (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* **21**, 315). — Schmelzp.: ca. 220° (L. D. B., v. E.); 214° (LU.).

Phenylhydrazinderivate der Mesoxalsäure und ihrer Derivate *s. Hptw. Bd. IV, S. 720—721 u. Spl. Bd. IV, S. 469.*

***Oxalessigsäurephenylhydrazon** $C_{10}H_{10}O_4N_2$ = CO$_2$H.C(:N.NH.C_6H_5).CH$_2$.CO$_2$H (*S. 712—713*). *B.* Aus Oxalessigsäure (Spl. Bd. I, S. 372) und essigsaurem Phenylhydrazin in wässeriger Lösung (FENTON, JONES, *Soc.* **77**, 80). — Farblose Prismen. Dissociationsconstante: K = 0,11 (J., RICHARDSON, *Soc.* **81**, 1158). Vergleichung der Affinitätswerthe von Säuren durch Zersetzung von Oxalessigsäurephenylhydrazon: F., J., *P. Ch. S.* Nr. 232. Wird beim Erhitzen auf ca. 100° gelb; das Umwandlungsproduct schmilzt bei 182—183°. Zerfällt mit verdünnten Säuren in H_2O und 1-Phenylpyrazolon(5)-Carbonsäure(3) (S. 347), mit reinem Wasser (sowie beim Erhitzen für sich) in CO_2 und Brenztraubensäurephenylhydrazon (S. 451) (F., J., *Soc.* **79**, 91).

***Oxalessigsäuredimethylesterphenylhydrazon** $C_{12}H_{14}O_4N_2$ = CH$_3$.O$_2$C.C(:N.NH.C_6H_5).CH$_2$.CO$_2$.CH$_3$ (*S. 713*). *B.* Aus Oxalessigsäuredimethylester (Spl. Bd. I, S. 372) und essigsaurem Phenylhydrazin (F., J., *Soc.* **77**, 81).

S. 713, Z. 22—23 v. o. statt: „1-Phenyl-5-Aethoxyl-p-3-Pyrazol-3-Carbonsäureester resp. die freie Säure" lies: „1-Phenyl-5-Aethoxyl-Pyrazol-3-Carbonsäureester neben 1-Phenyl-5-Pyrazolon-3-Carbonsäureester".

S. 713, Z. 24 v. o. statt: „$C_{10}H_{12}N_2O_3$*" lies: „*$C_{10}H_{11}N_4O_3$*".*

Phenylhydrazon des Oxalessigsäure-Halbnitril-Aethylesters *s.* **Cyanbrenztraubensäureesterphenylhydrazon,** *Hptw. Bd. IV, S. 689.*

Phenylhydrazon des Diketobutyrolactons $C_{10}H_8O_3N_2$ = $O\langle{}^{CH_2.CO}_{CO.C:N.NH.C_6H_5}$. *B.* Durch Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf Tetronsäure (Spl. Bd. I, S. 289—290) in Pottaschelösung (WOLFF, LÜTTRINGHAUS, A. **312**, 155). — Goldgelbe Nädelchen oder Blättchen (aus heissem Chloroform oder Eisessig). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 210°. Fast unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Reducirt FEHLING'sche Lösung in der Wärme und giebt mit Kaliumdichromat und conc. Schwefelsäure tiefblaue Färbung. Die gesättigte alkoholische Lösung zeigt keine $FeCl_3$-Reaction. Liefert mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung ein bei 142° schmelzendes Benzoylderivat (ziegelrothe Prismen). Wird durch Zinn und Salzsäure oder Zinkstaub und Eisessig oder Zinkstaub und Natronlauge (bei 0°) in Anilin und Aminotetronsäure gespalten.

***Verbindung** $C_{14}H_{11}O_4N_2Br$ (*S. 715, Z. 22 v. o.*). **Constitution:**

```
CO2H.CH.C(CH3)2.C(CH3).CO2H
  |_______________N.NH.C6H4Br  ?
```

[*B.* ...... (BALBIANO, *G.* **26** I, 57]; **29** II, 552). — Liefert bei der Reduction mit Natrium und Alkohol Anilin und eine Verbindung $C_8H_{15}O_2N$ (Schmelzp.: 189—190°) (B., *R. A. L.* [5] **6** I, 237; *G.* **29** II, 563).

S. 715, Z. 25 v. o. statt: „2,3-Dimethylbutansäureanilid" lies: „2,3-Dimethylbutansäurebromanilid".

Phenylhydrazon der Penten(2)-on(4)-disäure, Benzolazoglutaconsäure $C_{11}H_{10}O_4N_2$ = $HO_2C.CH:CH.CH(N:N.C_6H_5).CO_2H$ oder $HO_2C.CH:CH.C(:N.NH.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Durch Eintropfen einer 5%igen Benzoldiazoniumchloridlösung (aus 0,93 g Anilin) in eine mit Eiswasser gekühlte Lösung von 1,86 g Glutaconsäureester (Spl. Bd. I, S. 327) in 50 ccm Sprit, welche mit einer Auflösung von 5 g kryst. Natriumacetat in 5 ccm Wasser versetzt ist; der als Oel abgeschiedene Ester wird darauf verseift (HENRICH, *B.* **35**, 1666). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 162,5° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Petroleumäther, ziemlich schwer löslich in Aether, leicht in heissem Alkohol (H., *M.* **20**, 565).

Monoäthylester $C_{13}H_{14}O_4N_2$ = $C_{11}H_9N_2O_4.C_2H_5$. Schmelzp.: 153°. Löslich in kalter Sodalösung, leicht löslich in kaltem Alkohol, schwer in Benzol, löslich in Eisessig (H., *M.* **20**, 567).

Phenylhydrazon des Pentantrionsäureäthylesters $CH_3.CO.C(:N.NH.C_6H_5).CO.CO_2.C_2H_5$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 708, Z. 2 v. u.*

Phenylhydrazinderivate der Cantharidinsäure $C_{10}H_{14}O_5$ *s. Hptw. Bd. III, S. 623 bis 624 u. Spl. Bd. III, S. 460—461.*

Bisphenylhydrazid der Acetondibrenztraubensäure $C_{21}H_{22}O_3N_4$ = $C_9H_8O_3(NH.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Bei gewöhnlicher Temperatur durch Einwirkung von Phenylhydrazinchlorhydrat auf das Kaliumsalz der Säure (Spl. Bd. I, S. 389) in wässeriger Lösung (DÖBNER, *B.* **31**, 683). — Rothe Prismen. Schmelzp.: 206°.

S. 716, Z. 29—32 v. o. sind zu streichen.

Phenylhydrazon des Lactons der Isophotosantonsäure $C_{21}H_{28}O_3N_2$ =

```
                          CH
(OH.CH2)(CH3)CH.C  ⁄  \  CH.O ————————
                 |       |             |
HC—(CH3)CH.C  \  ⁄  CH.CH(CH3).CO ?
 ‥                 CH
N.NH.C6H5
```

B. Aus dem Lacton der Isophotosantonsäure (2 g) (Hptw. Bd. II, S. 1932) in Essigsäure und Phenylhydrazin (1 g) (FRANCESCONI, VENDITTI, *G.* **32** I, 318). — Strohfarbene Krystalle (aus Essigester). Schmelzp.: 239° (unter Zersetzung).

S. 716, Z. 27 v. u. Die Structurformel muss lauten: $(CH_3.O)_2C_6H_2<\begin{matrix}CO.N.C_6H_5\\ CH:N\end{matrix}$

S. 716, Z. 11—10 v. u. Die Structurformel muss lauten: $(CH_3.O)_2C_6HBr(CO_2H).CH:N.N(CH_3).C_6H_5$.

S. 717, Z. 23 v. u. Die Structurformel muss lauten: $(CH_3.O)_2C_6H(NH_2)<\begin{matrix}CO.N.C_6H_5\\ CH:N\end{matrix}$.

S. 717, Z. 19-18 v. u. müssen lauten: **Anhydro-Aminohemipinsäurephenylhydrazid**

$C_{16}H_{13}O_3N_3$ = $(CH_3.O)_2C_6H\begin{cases}CO.N.C_6H_5\\ C{=}N\\ NH\end{cases}$. *B. Man kocht einige Stunden lang Anhydro-o-Aminohemipin ....*

S. 717, Z. 13—12 v. u. sind zu streichen.

Phenylhydrazon des α-Oxysantonins $C_{21}H_{24}O_3N_2$ = $C_{15}H_{18}O_3:N.NH.C_6H_5$ *s. Spl. Bd II, S. 1128.*

Phenylhydrazone des Phenylcyanbrenztraubensäureäthylesters $C_{18}H_{17}O_2N_3$. a) Verbindung vom Schmelzp.: 112—113°. *B.* Bei der Einwirkung von essigsaurem Phenylhydrazin auf den in Eisessig gelösten Ester (Spl. Bd. II, S. 957) neben einem Isomeren (s. u.) (ERLENMEYER jun., *B.* **33**, 2594). — Farblose Nadeln (aus 96%igem Alkohol). Schmelzp.: 112—113°. Durch Farbe und Krystallform von dem Isomeren (Schmelzp.: 107—108°) verschieden. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig löslich in Aether, Ligroïn und Wasser.

b) **Verbindung vom Schmelzp.: 107—108°.** *B.* In geringer Menge bei der Einwirkung von freiem Phenylhydrazin, in grösseren Mengen bei der Einwirkung von essigsaurem Phenylhydrazin auf den (in letzterem Falle) in Eisessig gelösten Ester neben einem Isomeren (s. o.) (E. jun., *B.* **33**, 2593). — Gelb gefärbte Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 107—108°. Löslich in Alkohol und Eisessig, sehr leicht löslich in Chloroform.

S. 718, Z. 21 v. u. statt: „156°" lies: „155°".

Benzyloxalessigsäurediäthylesterphenylhydrazon $C_{21}H_{24}O_4N_2 = C_2H_5.CO_2.CH(CH_2.C_6H_5).C(:N.NH.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Neben 1-Phenyl-4-Benzyl-5-Pyrazolon-3-Carbonsäureester (Hptw. Bd. IV, S. 949), beim 1-stdg. Erwärmen von Benzyloxalessigester (Spl. Bd. II, S. 1133) mit Phenylhydrazin (W. Wislicenus, Münzesheimer, *B.* **31**, 556). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 64—66°. Die Lösung in conc. Schwefelsäure wird von $FeCl_3$ oder $K_2Cr_2O_7$ dunkelbraunroth gefärbt.

Phenylhydrazon des 4(?)-Oxynaphtalsäureanhydrids $C_{18}H_{12}O_3N_2 =$ $HO.C_{10}H_5<\begin{matrix}CO\text{———}\\C(:N.NH.C_6H_5)\end{matrix}>O$. *B.* Aus Oxynaphtalsäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 1140) durch Phenylhydrazin in heissem Eisessig (Anselm, Zuckmayer, *B.* **32**, 3294). — Dunkelgelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 265°. Unlöslich in Benzol und Wasser.

Chlorindonmalonsäurediäthylester-1-Phenylhydrazon (vgl. Spl. Bd. II, S. 1141) $C_{22}H_{21}O_4N_2Cl = C_6H_4<\begin{matrix}C(:N.NH.C_6H_5)\\C[CH(CO_2C_2H_5)_2]\end{matrix}>CCl$. Braune Nadeln. Schmelzp.: 144—145°. Färbt sich mit Natriumalkoholatlösung eosinroth (Lanser, Wiedermann, *B.* **33**, 2421).

Benzophenon-o,p-Dicarbonsäurephenylhydrazid $C_{21}H_{16}O_3N_2 = CO_2H.C_6H_4.C<\begin{matrix}C_6H_4.CO\\N\text{——}N.C_6H_5\end{matrix}$ (?) *B.* Aus Benzophenondicarbonsäure(2,4') (Spl. Bd. II, S. 1147) und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung (Limpricht, *A.* **309**, 110). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 253°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol und Benzol.

Dicyanbenzophenon-Phenylhydrazon s. *Hptw. Bd. IV, S. 776.*

Phenolphtaleïnphenylhydrazid $C_{26}H_{20}O_3N_2 = (HO.C_6H_4)_2C<\begin{matrix}C_6H_4\\N.NH.C_6H_5\end{matrix}>CO$. *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von Phenolphtaleïn (Spl. Bd. II, S. 1153) mit Phenylhydrazin (Gattermann, *B.* **32**, 1134). — Nadeln (aus Eisessig + Wasser). Die alkalische Lösung färbt sich allmählich roth.

Phenolphtaleïnphenylhydraziddimethyläther $C_{28}H_{24}O_3N_2 =$ $(CH_3O.C_6H_4)_2C<\begin{matrix}C_6H_4\\N.NH.C_6H_5\end{matrix}>CO$. *B.* Aus dem Hydrazid (s. o.) und CH_3J in alkoholisch-alkalischer Lösung (G., *B.* **32**, 1134). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 228°.

Phenolphtaleïnphenylhydraziddiäthyläther $C_{30}H_{28}O_3N_2 =$ $(C_2H_5O.C_6H_4)_2C<\begin{matrix}C_6H_4\\N.NH.C_6H_5\end{matrix}>CO$. Nadeln. Schmelzp.: 241—242° (G., *B.* **32**, 1135).

Fluoresceïnchloridphenylhydrazid, Dichlorfluoranphenylhydrazid $C_{26}H_{16}O_2N_2Cl_2 = O<\begin{matrix}C_6H_3Cl\\C_6H_3Cl\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_4\\N.NH.C_6H_5\end{matrix}>CO$. *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von Fluoresceïnchlorid (Spl. Bd. II, S. 1209) mit Phenylhydrazin (G., *B.* **32**, 1133). — Nadeln (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Schmelzp.: 265°.

p) ***Derivate der Säuren mit 6 Atomen Sauerstoff** (*S. 719—725*).

d-Arabonsäurephenylhydrazid $C_{11}H_{16}O_5N_2 = CH_2(OH).(CH.OH)_3.CO.NH.NH.C_6H_5$ (optischer Antipode des im Hptw. Bd. IV, S. 719, Z. 8 v. u. aufgeführten l-Arabonsäurephenylhydrazids). *B.* Durch $1\frac{1}{2}$-stdg. Erwärmen von d-Arabonsäurelacton mit Phenylhydrazin (Ruff, *B.* **32**, 557). — Schmelzp.: 214° (unter Zersetzung).

l-Xylonsäurephenylhydrazid $C_{11}H_{16}O_5N_2 = HO.CH_2.(CH.OH)_3.CO.NH.NH.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: ca. 129° (unter Zersetzung). Leicht löslich, ausser in Ligroïn und aromatischen Kohlenwasserstoffen (Neuberg, *B.* **35**, 1474).

Apionsäurephenylhydrazid $C_{11}H_{16}O_5N_2 = (CH_2.OH)_2C(OH).CH(OH).CO.NH.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Apionsäure und Phenylhydrazin durch Erhitzen am Rückflusskühler in Gegenwart von etwas Wasser (Vongerichten, *A.* **321**, 79). — Weisse Prismen aus Essigäther. Schmelzp.: 126—127° (unter vorherigem Erweichen). Leicht löslich in Wasser.

***Mesoxalsäurephenylhydrazon** $C_9H_8O_4N_2$ = $C_6H_5.NH.N:C(CO_2H)_2$ (*S.* 720). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 174° unter Zersetzung (CLEMM, *B.* 31, 1451 Anm.).

Mesoxalsäuremethylamidphenylhydrazon $C_{10}H_{11}O_3N_3$ = $HO_2C.C(:N.NH.C_6H_5).CO.NH.CH_3$ oder $HO_2C.C(:N.CH_3).CO.NH.NH.C_6H_5$. Gelbliche Nädelchen. Schmilzt gegen 158° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser. Die Lösung in conc. Schwefelsäure wird von etwas $FeCl_3$ rothviolett gefärbt (TORREY, *B.* 31, 2162). Beim Erwärmen mit 30%iger Natronlauge entsteht unter Abspaltung von CO_2 eine Verbindung $C_9H_{11}ON_3$, die bei 205—209° schmilzt, in Alkohol und Aceton leicht, in Benzol und Wasser schwer löslich ist und keine sauren Eigenschaften mehr besitzt.

Phenylhydrazon des Mesoxalsäurehalbnitrils, Benzolazocyanessigsäure $C_6H_5.NH.N:C(CN).CO_2H$ = $C_6H_5.N:N.CH(CN).CO_2H$ *u. Derivate s. Hptw. Bd. IV, S. 1454 bis 1456 u. Spl. dazu. Eine Anzahl von Derivaten ist im Hptw. Bd. IV, S. 721, Z. 1 v. o. bis Z. 23 v. u., unter der falschen Bezeichnung* **Cyanessigsäure-m-Bromphenylhydrazon** *u. s. w. statt* **m-Brombenzolazocyanessigsäure bezw. Bromphenylhydrazon des Mesoxalsäurehalbnitrils** *u. s. w. aufgeführt.*

***Mesoxalsäurenitrilphenylhydrazon** $C_9H_6N_4$ = $(CN)_2C:N.NH.C_6H_5$ (*S.* 720). *B.* Man erwärmt eine Lösung von 1 Thl. Glyoxylcyanidphenylhydrazoxim (Hptw. Bd. IV, S. 756) in $POCl_3$ mit 7 Thln. PCl_5 (v. PECHMANN, WEHSARG, *B.* 21, 3001). — Löslich in Alkalien. Beim Kochen mit alkoholischem Kali oder mit conc. Salzsäure entsteht ein Körper $C_9H_8ON_4$, der in gelben Nädelchen krystallisirt und bei 244—245° schmilzt.

***Alloxanphenylhydrazon** $C_{10}H_8O_3N_4$ = $CO<{NH.CO \atop NH.CO}>C:N.NH.C_6H_5$ (*S.* 721). *B.* Durch Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf Barbitursäure in saurer Lösung (KÜHLING, *B.* 31, 1973). — Schmelzp.: 284°. Liefert bei der Reduction mit einem grossen Ueberschuss von Zinn + conc. Salzsäure Uramil.

Vgl. auch den Artikel „**Alloxanphenylhydrazin**" *im Hptw. Bd. IV, S. 701.*

Alloxannitrophenylhydrazon $C_{10}H_7O_5N_5$ = $CO<{NH.CO \atop NH.CO}>C:N.NH.C_6H_4.NO_2$.

a) o-Nitroverbindung. *B.* Aus Barbitursäure und o-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in saurer Lösung (K., *B.* 31, 1974). — Gelbe mikroskopische Nadeln (aus 60%iger Essigsäure). Schmelzp.: oberhalb 310°. Leicht löslich in Aetzalkalien und heissen Alkalicarbonaten, schwer in Wasser und Aether, leichter in Alkohol und Aceton. Wird von Zinn und HCl zu Uramil reducirt. Beim Kochen mit Sodalösung entsteht o-Nitrophenylhydrazonglyoxylcarbamidsäure (S. 457—458).

b) p-Nitroverbindung. *B.* Aus Barbitursäure und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in saurer Lösung (K., *B.* 31, 1976). — Gelbe mikroskopische Krystalle (aus 60%iger Essigsäure). Schmelzp.: oberhalb 300°. Schwer löslich. Beim Kochen mit verdünnter Sodalösung entsteht p-Nitrophenylhydrazonglyoxylcarbamidsäure (S. 458).

Traubensäurebisphenylhydrazid $C_{16}H_{18}O_4N_4$ = $[C_6H_5.NH.NH.CO.CH(OH)-]_2$. *B.* Aus Diformaltraubensäure und Phenylhydrazin (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 21, 312). — Fast farblose Blättchen. Schmelzp.: 220°.

Antiweinsäurebisphenylhydrazid $C_{16}H_{18}O_4N_4$ = $[C_6H_5.NH.NH.CO.CH(OH)-]_2$. *B.* Aus Diformalantiweinsäure und Phenylhydrazin (L. DE B., VAN E., *R.* 21, 312). — Fast farblose Blättchen. Schmelzp.: 245°.

Phenylhydrazon der 2-Methylpentanol(2)-on(4)-disäure $C_{12}H_{14}O_5N_2$ = $\overset{HO_2C}{H_3C}>C(OH).CH_2.C<{CO_2H \atop N.NH.C_6H_5}$. *B.* Aus dem Phenylhydrazon des Lactons (s. u.) beim Kochen mit Natronlauge (WOLFF, *A.* 317, 12). Aus den Salzen der α-Keto-γ-Oxybutan-α,γ-Dicarbonsäure durch Phenylhydrazinchlorhydrat (DE JONG, *R.* 20, 100). — Hellgelbe Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 165° (Zersetzung) (W.); 154—155° (DE J.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heissem Wasser, löslich in Pottaschelösung. Die Lösung in conc. Schwefelsäure färbt sich mit Kaliumdichromat zuerst violettbraun, dann kirschroth. Liefert beim Schmelzen sowie auch beim Kochen mit verdünnter Salzsäure Methylphenylpyridazoncarbonsäure (S. 528).

Phenylhydrazon des Lactons der 2-Methylpentanol(2)-on(4)-disäure $C_{12}H_{12}O_4N_2$ = $\overset{HO_2C}{H_3C}>C.O.CO$ / $CH_2.C:N.NH.C_6H_5$ (ring). *B.* Aus äquimolekularen Mengen α-Ketovalerolactoncarbonsäure und Phenylhydrazinchlorhydrat in wässeriger Lösung (W., *A.* 317, 12). — Gelbe Nadeln (aus siedendem Wasser) oder Prismen (aus warmem Alkohol), welche ½ Mol. $C_2H_5.OH$ enthalten und, rasch erhitzt, bei 197—198° unter Zersetzung schmelzen;

schwer löslich in Alkohol (W.). Krystallisirt mit $2H_2O$ in kleinen gelben Nadeln vom Schmelzp.: 191—192°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. Ist in kalter Natronlauge mit gelber Farbe unverändert löslich (DE J., B. 20, 94). Beim Kochen mit Natronlauge entsteht das Phenylhydrazon der 2-Methylpentanol(2)-on(4)-disäure (s. o.) (W.). Geht beim Kochen mit Salzsäure (D: 1,14) in Methylphenylpyridazoncarbonsäure (S. 526), beim Kochen mit Salzsäure (D: 1,2) in eine Verbindung $C_{12}H_{10}O_3N_2$ (s. u.) über (DE J., A. 319, 126). Die Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch Kaliumdichromat tiefroth gefärbt (W.). — $KC_{12}H_{11}O_4N_2 + H_2O$. Krystallisirt in gelbrothen Nadeln, ist beim Kochen seiner wässerigen Lösung beständig (DE J.).

Verbindung $C_{12}H_{10}O_3N_2$. *B.* Aus dem Phenylhydrazon des Lactons der 2-Methylpentanol(2)-on(4)-disäure (S. 469) durch Kochen mit Salzsäure (D: 1,2) (DE J., A. 319, 126). — Weisse mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 280° (unter Zersetzung). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und K_2CO_3-Lösung, löslich in heissem Eisessig und Natronlauge. Aus der Lösung in Natronlauge fällt HCl eine Verbindung $C_{11}H_9O_4N + H_2O$ (s. u.).

Verbindung $C_{11}H_9O_4N + H_2O$. *B.* Durch Lösen der Verbindung $C_{12}H_{10}O_3N_2$ (s. o.) in Natronlauge und Fällen dieser Lösung mit HCl (DE J., A. 319, 127). — Gelbe Nadeln oder Kasten. Schmelzp.: 237—238°. Einbasisch. Starke Salzsäure wirkt wasserentziehend. — $KC_{11}H_8O_4N + H_2O$. Leicht löslich in Wasser.

Verbindung $C_{11}H_9O_4N$. *B.* Aus Verbindung $C_{11}H_9O_4N + H_2O$ (s. o.) durch Entziehung von Wasser mittels starker Salzsäure (DE J., A. 319, 127). — Sandiges Krystallpulver. Schmelzp.: 237—238°. Liefert mit K_2CO_3-Lösung das wasserhaltige Kaliumsalz $KC_{11}H_8O_4N + H_2O$ (s. o.).

Phenylhydrazon des Lactons des 2-Methylpentanol(2)-on(4)-disäure-1-äthylesters $C_{14}H_{16}O_4N_2 = \begin{matrix} C_2H_5.O_2C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!C.O.CO \cdot CH_2.C{:}N.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Eintragen des Phenylhydrazons des Lactons der 2-Methylpentanol(2)-on(4)-disäure (S. 469) in mit HCl gesättigten Alkohol (DE J., B. 22, 283). — Nadeln, aus alkoholischer Lösung durch Wasser fällbar. Schmelzp.: 120°. Unlöslich bei gewöhnlicher Temperatur in Sodalösung. Beständig gegen siedenden Alkohol. Wird durch Erhitzen mit Alkohol, der mit HCl gesättigt ist, in Methylphenylpyridazoncarbonsäure-Aethylester (S. 528) verwandelt.

Tricarballylsäurebisphenylhydrazid $C_{18}H_{18}O_3N_4 = C_6H_5.NH.NH.OC.CH_2.\begin{matrix} CH.CO \\ CH_2.CO \end{matrix}\!\!>\!N_2H.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 5 g Tricarballylsäure mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (MARCHETTI, DE RIGHI, G. 29 II, 152). — Nadeln. Schmelzp.: 229—230°. Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub Pyrrol.

Dinitrosoderivat $C_{18}H_{16}O_5N_6$. *B.* Durch allmähliches Hinzufügen von conc. Salzsäure zu Tricarballylsäurebisphenylhydrazid (s. o.), suspendirt in einer gesättigten Lösung von $NaNO_2$ (M., DE R., G. 29 II, 154). — Gelbbraune Krystalle.

Dibenzoylderivat $C_{32}H_{26}O_5N_4 = (C_6H_5)(C_6H_5.CO)N_2H.OC.CH_2.\begin{matrix} CH.CO \\ CH_2.CO \end{matrix}\!\!>\!N_2(CO.C_6H_5).C_6H_5$. *B.* Beim Hinzufügen von 2,4 g Benzoylchlorid zu 1 g Tricarballylsäurebisphenylhydrazid (s. o.), in 20 ccm n-Sodalösung suspendirt, oder aus Tricarballylsäure und a-Benzoylphenylhydrazin (M., DE R., G. 29 II, 154). — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 140—145°.

Phenylhydrazinderivate der Diketobernsteinsäure *sind als Derivate der Dioxyweinsäure im Hptw. Bd. IV, S. 727—730 (s. auch Spl. Bd. IV, S. 473) behandelt.*

Als **Phenylhydrazinderivate der α,β-Diketoglutarsäure** *können die Benzolazoderivate der Acetondicarbonsäure (Spl. zu Bd. IV, S. 1475) betrachtet werden.*

Die Artikel „**Oxallävulinsäurephenylhydrazid**" *und* „**Diäthylester** *S. 722, Z. 27 bis 19 v. u. sind hier zu streichen. Vgl. dagegen die Artikel im Spl. Bd. IV, S. 356 sub Nr.* **19**, *2.*

S. 722, Z. 17 v. u. die Structurformel muss lauten: $\left[\begin{matrix} C_6H_5.NH.N{:}C.CH_3 \\ C_2H_5.O_2C\,CH- \end{matrix}\right]_2$.

S. 722, Z. 13 v. u. statt: „Dimethyloxychinizin" lies: „Bis 1 Phenyl-3-Methyl-Pyrazolon(5)".

Phenylhydrazon des 3,5-Dimethylcyclohexanol(3)-on(1)-Dicarbonsäure(4,6)-Diäthylesters $C_{20}H_{28}O_5N_2$ = (Zur Constitution s. RABE, A. 323, 101 Anm.). *B.* Aus Dimethylcyclohexanolondicarbonsäureester oder seinem Ketimid durch Einwirkung von Phenylhydrazin in Alkohol (R., BILLMANN, B. 33, 3809). — Nadeln aus Alkohol. Sintert, rasch erhitzt, vorübergehend bei ca. 135°, schmilzt bei ca. 203°.

C:N.NH.C_6H_5
H_2C — CH.$CO_2.C_2H_5$
$\begin{matrix} OH \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!C$ — CH.CH_3
CH.$CO_2.C_2H_5$

Bisphenylhydrazon des 1,2-Diketopentamethylen-3,5-Dicarbonsäurediäthylesters $C_{23}H_{26}O_4N_4 = C_5H_4(:N.NH.C_6H_5)_2(CO_2.C_2H_5)_2$. Gelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 112°. Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in Aether und kaltem Alkohol (DIECKMANN, *B.* **35**, 3207).

S. 723, Z. 21 v. o. muss lauten: Dihydro-Di-N-phenyl-Benzodipyrazolon neben wenig Phenylhydrazon des Succinylobernsteinsäureesters.

S. 723, Z. 24—25 v. o. statt: „Phenylizinchinizinohydrobenzolcarbonsäureester“ lies: „Phenylhydrazon des Tetrahydroketo-N-Phenylindazoloncarbonsäureesters“.

S. 723, Z. 26 v. o. statt: **„Phenylizinsuccinylbernsteinsäurediäthylester“** *lies:* **„Succinylbernsteinsäurediäthylester-Monophenylhydrazon“.**

S. 723, Z. 27 v. o. die Structurformel muss lauten:

```
                         CH2
C6H5.NH.N:C/     \CH.CO2.C2H5
           |      |
C2H5.O2C.CH\     /CO
                CH2
```

S. 723, Z. 11 v. u. muss lauten: b) **Phenylhydrazon des Tetrahydroketo-N-Phenylindazoloncarbonsäureäthylesters** $C_{22}H_{22}O_3N_4$ =

S. 723, Z. 10 v. u. die Structurformel muss lauten:

```
                 /CH2\
C6H5.NH.N:C           C——CO
          |           ‖    |
  C2H5.O2C.CH         C    N.C6H5
             \CH2/  \NH/
```

S. 723, Z. 5 v. u. muss lauten: c) **Dihydro-Di-N-phenyl-Benzodipyrazolon** $C_{20}H_{16}O_2N_4$

S. 723, Z. 4 v. u. die Structurformel muss lauten:

```
              /CH2\   /CO\
       /NH.C         C     \
C6H5.N<    |         ‖      >N.C6H5
       \CO.C         C     /
            \CH2/ \NH/
```

S. 724, Z. 6 u. 11 v. o. statt: „Dichinizinohydrobenzol“ lies: „Dihydro-Di-N-phenylbenzodipyrazolon“.

Z. 724, Z. 10 v. o. statt: **„Dichinizinohydrobenzolblau“** *lies:* **„Blauer Körper“.**

S. 724, Z. 14—15 v. o. streiche: **„Diphenylizinsuccinylbernsteinsäurediäthylester“.**

Anhydro-Hemipinphenylhydrazid *s. Hptw. Bd. IV, S. 717, Z. 19 v. u.; Berichtigung dazu im Spl. Bd. IV, S. 467.*

Phenylhydrazon des β_1-Methylphenylcyclohexanolondicarbonsäureesters $C_{25}H_{30}O_5N_2$ =

```
               N.NH.C6H5
               ‥
        CH2—C—CH.CO2.C2H5
CH3.C(OH).CH.CH.C6H5
          CO2.C2H5
```

B. Aus 1 Mol. β_1-Methylphenylcyclohexanolondicarbonsäureester (früher als β_1-Benzylidenbisacetessigester, Spl. Bd. II, S. 1175, aufgefasst) und 2 Mol. Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung beim Erhitzen (RABE, ELZE, *A.* **323**, 103). — Nädelchen. Schmilzt bei 168—171° (bezw. 194° ?) unter Zersetzung. Wird durch conc. Salzsäure gespalten.

Nitrobenzylidenbisacetessigester-Phenylhydrazon $C_{25}H_{29}O_7N_3 = C_{19}H_{23}NO_7:N_2H.C_6H_5$. a) m-Nitroverbindung. Schwachgelb gefärbte Blättchen. Schmelzp.: 161°. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig und heissem Alkohol, löslich in Benzol, schwer löslich in Aether und Ligroïn (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 233).

b) p-Nitroverbindung. Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 214—215°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, Ligroïn und Benzol (KN., *A.* **303**, 237).

Bisphenylhydrazon der Dicampherylsäure? $C_{30}H_{34}O_5N_4 = C_{18}H_{20}O_4(:N.NH.C_6H_5)_2 + H_2O$ (?). *B.* Beim Erhitzen von 3,5 g Dicampherylsäure mit 5 g Phenylhydrazin und 10 g Eisessig auf dem Wasserbade (PERKIN jun., *Soc.* **75**, 184). — Glänzende rubinrothe Krystalle. Zersetzt sich bei 237° unter Verkohlen. Leicht löslich in Essigsäure und Alkohol.

schwer löslich in Alkohol (W.). Krystallisirt mit $2H_2O$ in klein[illegible]
Schmelzp.: 191—192°. Leicht löslich in heissem Wasser und [illegible]
Natronlauge mit gelber Farbe unverändert löslich (DE J., *R.* 2[illegible]
Natronlauge entsteht das Phenylhydrazon der 2-Methylpentan[illegible]
Geht beim Kochen mit Salzsäure (D: 1,14) in Methylphenyl[illegible]
beim Kochen mit Salzsäure (D: 1,2) in eine Verbindung C[illegible]
319, 125). Die Lösung in conc. Schwefelsäure wird [illegible]
gefärbt (W.). — $K.C_{12}H_{11}O_4N_2 + H_2O$. Krystallisirt in gelb[illegible]
seiner wässerigen Lösung beständig (DE J.).

Verbindung $C_{12}H_{10}O_3N_2$. *B.* Aus dem Phenylhy[illegible]
pentanol(2)-on(4)-disäure (S. 469) durch Kochen mit Salz[illegible]
— Weisse mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 260[illegible]
Wasser, Alkohol, Aether und K_2CO_3-Lösung, löslich in [illegible]
Aus der Lösung in Natronlauge fällt HCl eine Verb[illegible]

Verbindung $C_{12}H_9O_4N + H_2O$. *B.* Durch L[illegible]
in Natronlauge und Fällen dieser Lösung mit HCl [illegible]
oder Rauten. Schmelzp.: 237—238°. Einbasisch [illegible]
ziehend. — $K.C_{12}H_8O_4N + H_2O$. Leicht löslich in [illegible]

Verbindung $C_{12}H_9O_4N$. *B.* Aus Verbind[illegible]
ziehung von Wasser mittels starker Salzsäure ([illegible]
pulver. Schmelzp.: 237—238°. Liefert mit K[illegible]
salz $K.C_{12}H_8O_4N + H_2O$ (s. o.).

Phenylhydrazon des Lactons des 2-M[illegible]

esters $C_{14}H_{16}O_4N_2$ = $\begin{matrix} C_2H_5.O_2C \\ H_3C \end{matrix}\!>\!C.O.CO$ / $CH_2.C:N.N[illegible]$

hydrazons des Lactons der 2-Methylpentanol[illegible]
Alkohol (DE J., *R.* **22**, 283). — Nadeln, [illegible]
Schmelzp.: 120°. Unlöslich bei gewöhnli[illegible]
siedenden Alkohol. Wird durch Erhitz[illegible]
phenylpyridazoncarbonsäure-Aethylester [illegible]

Tricarballylsäurebisphenylhydr[illegible]
$C_6H_5.NH.NH.OC.CH_2.CH.CO$ / $CH_2.CO$ $>N_2H$[illegible]
mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf [illegible]
— Nadeln. Schmelzp.: 229—230° [illegible]

Dinitrosoderivat $C_{16}H_{14}O_5N_5$[illegible]
säure zu Tricarballylsäurebispher[illegible]
von $NaNO_2$ (M., DE R., *G.* 29 II[illegible]

Dibenzoylderivat $C_{30}H_{25}O$[illegible]

C_6H_5. *B.* Beim Hinzufügen [illegible]
hydrazid (s. o.), in 20 ccm n-[illegible]
zoylphenylhydrazin (M., DE R[illegible]

Phenylhydrazinderivat[illegible]
weinsäure im Hptw. Bd IV [illegible]

Als **Phenylhydrazind**[illegible]
derivate der Acetondicarbo[illegible]

Die Artikel „**Oxalläv**[illegible]
bis 19 v. u. sind hier zu [illegible]
Nr. **19**, *2.*

S. 722, Z. 17 v. u. di[illegible]

S. 722, Z. 13 v. u. st[illegible]
zolon(5)"

Phenylhydrazon d[illegible]
on(1)-Dicarbonsäure[illegible]
(Zur Constitution s. KAB[illegible]
cyclohexanolondicarbo[illegible]
Einwirkung von Phenyl[illegible]
B. **33**, 3809). — Nad[illegible]
vorübergehend bei ca. [illegible]

Fluoresceïnphenylhydrazid $C_{26}H_{18}O_4N_2$ = $O<\begin{matrix}HO.C_6H_3\\HO.C_6H_3\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_4\\N.NH.C_6H_5\end{matrix}>CO$. *B.* Durch Erhitzen von Fluoresceïn mit Phenylhydrazin (GATTERMANN, *B.* **32**, 1133). — Krystalle (aus verdünnter Essigsäure). Schwer löslich in kaltem Aether, leichter in Alkohol und Eisessig. Die farblose alkalische Lösung fluorescirt.

Fluoresceïnphenylhydraziddimethyläther $C_{28}H_{22}O_4N_2$ = $O<\begin{matrix}CH_3.O.C_6H_3\\CH_3.O.C_6H_3\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_4\\N.NH.C_6H_5\end{matrix}>CO$. *B.* Durch Einwirkung von CH_3J auf Fluoresceïnphenylhydrazid (s. o.) in alkoholischer Kalilauge (G., *B.* **32**, 1134). — Nadeln (aus Eisessig + Wasser). Schmelzp.: 227—228°.

Fluoresceïnphenylhydraziddiäthyläther $C_{30}H_{26}O_4N_2$ = $O<\begin{matrix}C_2H_5O.C_6H_3\\C_2H_5O.C_6H_3\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_4\\N.NH.C_6H_5\end{matrix}>CO$. Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 247—248° (G., *B.* **32**, 1134).

r) **Derivate der Säuren mit 8 Atomen Sauerstoff* (*S. 727—732*).

Derivate der Glykoheptonsäure und Rhamnoheptonsäure *s. Hptw. Bd. IV, S. 730.*

***Tartrazinsäure** $C_{16}H_{12}O_9N_4S_2$ = $\begin{matrix}HO_2C.C{=}N\\HO_3S.C_6H_4.N_2H:C.CO\end{matrix}>N.C_6H_4.SO_3H$ (*S. 729 bis 730*). *B.* [.... (ZIEGLER, LOCHER, *B.* **20**, 840]; vgl. D.R.P. 34294; *Frdl.* I, 558). — ***Tartrazin** $Na_3.C_{16}H_9O_9N_4S_2$ (*S. 729—730*). Liefert, in wässeriger Kochsalzlösung mit Zinkstaub bei 100° reducirt, Aminotartrazinogensäure $C_{10}H_9O_5N_3S$, neben Sulfanilsäure (ANSCHÜTZ, *A.* **306**, 2).

Phenylhydrazon des Trioxybenzoylessigcarbonsäurelactonäthylester *s. Spl. Bd. II, S. 1216.*

Isobiliansäure-Bisphenylhydrazon (vgl. Hptw. Bd. II, S. 2077) $C_{36}H_{44}O_6N_4$ = $C_{24}H_{34}O_6(N_2H.C_6H_5)_2$. Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 262°. Vermuthlich identisch mit Biliansäure-Bisphenylhydrazid (Hptw. Bd. IV, S. 731) (PREGL, *M.* **24**, 55).

s) **Derivate der Säuren mit 9 Atomen Sauerstoff* (*S. 732*).

S. 732, Z. 29—30 v. o. statt: „Galaktonsäurephenylhydrazid" *lies:* „Galaoktonsäurephenylhydrazid".

Phenylhydrazinverbindung der Cetrarsäure $C_{32}H_{32}O_8N_4$. *B.* Durch Verreiben von 8 g Cetrarsäure (Spl. Bd. II, S. 1219) mit 6 g Phenylhydrazin (SIMON, *Ar.* **240**, 542). — Weisse Nadeln. Unschmelzbar. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, sehr wenig in CS_2 und Petroleumäther. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung violett bis schmutzig braunroth. In Lösung sehr unbeständig, verliert bereits beim Umkrystallisiren 1 Mol. Phenylhydrazin und geht in das Cetrarsäurephenylhydrazon (s. u.) über.

Cetrarsäurephenylhydrazon $C_{26}H_{24}O_8N_2$. *B.* Beim Umkrystallisiren der Phenylhydrazinverbindung der Cetrarsäure $C_{32}H_{32}O_8N_4$ (s. o.) (S., *Ar.* **240**, 543). — Gelbe prismatische Nadeln. Zersetzt sich zwischen 190° und 240°, ohne zu schmelzen. In Benzol schwerer, in Essigäther leichter löslich als die primäre Phenylhydrazinverbindung $C_{32}H_{32}O_8N_4$. Geht durch Aufnahme von 1 Mol. Phenylhydrazin wieder in die Verbindung $C_{32}H_{32}O_8N_4$ über.

Cetrarsäure-p-Bromphenylhydrazon $C_{26}H_{23}O_8N_2Br$. *B.* Aus den Componenten in Gegenwart von Methylalkohol (S., *Ar.* **240**, 545). — Gelbliche, sehr lichtempfindliche Nadeln.

u) **Derivate der Säuren der Furanreihe und Pyranreihe* (*S. 733*).

Verbindung der Isobrenzschleimsäure (vgl. Spl. Bd. III, S. 506) **mit Phenylhydrazin** (Hydrazon?) $C_{11}H_{10}O_2N_2$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 77°. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Aether, sehr leicht in Alkohol und Aceton (CHAVANNE, *C. r.* **133**, 168). — Giebt mit $FeCl_3$ die charakteristische grüne Färbung der Säure. Giebt, in conc. Schwefelsäure gelöst, mit $FeCl_3$ die rothviolette Färbung der Hydrazide nicht.

Phenylhydrazon der Aldehydobrenzschleimsäure $C_{12}H_{10}O_3N_2$ = $C_6H_5.NH.N$: $CH.C_4H_2O(CO_2H)$. Mikroskopische Krystalle. Schmelzp. 178° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Aether (Hill, Sawyer, *Am.* **20**, 178).

Methronsäure-Derivate *s. Hptw. Bd. IV, S. 715—716.*

Fluoran-Phenylhydrazid und **Dichlorderivat** *s. Hptw. Bd. IV, S. 719 und Spl. Bd. IV, S. 469.*

Fluorescein-Derivate *s. S. 473.*

v) **Sulfonsäurederivate des Phenylhydrazins** (*S. 733—737*).

Benzolsulfonsäure-p-Bromphenylhydrazid $C_{12}H_{11}O_2N_2SBr$ = $Br.C_6H_4.NH.NH.SO_2.C_6H_5$. *B.* Bei der Reduction von p-Brombenzoldiazosulfon mit Zinkstaub in Eisessiglösung (Hantzsch, Singer, *B.* **30**, 314). — Schmelzp.: 152°.

***Nitrobenzolsulfonsäure-Nitrophenylhydrazid** $C_{12}H_{10}O_6N_4S$ = $NO_2.C_6H_4.SO_2.NH.NH.C_6H_4.NO_2$ (*S. 733—734*). *c) p-Derivat S. 734, Z. 7 v. o.* *B.* Aus p-Nitrobenzolsulfochlorid und p-Nitrophenylhydrazin in Alkohol bei Gegenwart von etwas Kaliumcarbonat (Eknom, *B.* **35**, 659). — Gelbe Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt: 171—172° (unter Zersetzung).

o-Phenetolsulfonsäure-Phenylhydrazid $C_{14}H_{16}O_3N_2S$ = $C_2H_5O^1.C_6H_4.SO_2^2.NH.NH.C_6H_5$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 132—133° (Gattermann, *B.* **32**, 1154).

***Benzolsulfonyl-α-Methylphenylhydrazin** $C_{13}H_{14}O_2N_2S$ = $C_6H_5.N(CH_3).NH.SO_2.C_6H_5$ (*S. 734, Z. 8 v. u.*). *B.* Durch Schütteln von α-Methylphenylhydrazin mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge (neben Bisbenzolsulfonylmethylphenylhydrazin, s. u.) (Bamberger, *B.* **32**, 1804). — Schmelzp.: 131.5—132°.

Benzolsulfonyl-α-Aethylphenylhydrazin $C_{14}H_{16}O_2N_2S$ = $C_6H_5.N(C_2H_5).NH.SO_2.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 96°. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol, schwer in Ligroin (B., *B.* **32**, 1804).

Bisbenzolsulfonyl-α-Methylphenylhydrazin $C_{19}H_{18}O_4N_2S_2$ = $C_6H_5.N(CH_3).N(SO_2.C_6H_5)_2$. *B.* Durch Schütteln von α-Methylphenylhydrazin mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge (neben Benzolsulfonyl-Methylphenylhydrazin, s. o.) (B., *B.* **32**, 1804). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 169—170°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Ligroin und kaltem Alkohol.

Bisbenzolsulfonyl-α-Aethylphenylhydrazin $C_{20}H_{20}O_4N_2S_2$ = $C_6H_5.N(C_2H_5).N(SO_2.C_6H_5)_2$. Nadeln aus Alkohol oder Ligroin. Schmelzp.: 140—141° (B., *B.* **32**, 1804).

Benzoylbenzolsulfonyl-α-Methylphenylhydrazin $C_{20}H_{18}O_3N_2S$ = $C_6H_5.N(CH_3).N(CO.C_6H_5)(SO_2.C_6H_5)$. *B.* Aus Benzolsulfonyl-α-Methylphenylhydrazin (s. o.) und Benzoylchlorid in alkalischer Lösung (B., *B.* **32**, 1805). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 119°.

1-p-Bromphenyl-1-Benzolsulfonyl-Semicarbazid, **p-Brombenzoldiazocarbamidbenzolsulfinsäure** $C_6H_4Br.N(SO_2.C_6H_5).NH.CO.NH_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1532.*

1-Phenyl-1-Benzolsulfonyl-3 S-Methyl-4-Phenylthiosemicarbazid, **β-Phenyl-β-benzolsulfohydrazino-Phenylimino-Methanthiomethan** $C_{20}H_{19}O_2N_3S_2$ = $C_6H_5.N(SO_2.C_6H_5).NH.C(:N.C_6H_5).SCH_3$. *B.* Aus β-Phenylhydrazinophenyliminomethanthiomethan (*S. 442*) und Benzolsulfochlorid in verdünnter Natronlauge (Busch, Holzmann, *B.* **34**, 338). — Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 146—147°. Leicht löslich in warmem Benzol, schwer in Aether, unlöslich in Säuren und Alkalien.

1-Benzolsulfonyl-2-Phenyl-3 S-Methyl-4-Phenylthiosemicarbazid, **α-Phenyl-β-benzolsulfohydrazino-Phenylimino-Methanthiomethan** $C_{20}H_{19}O_2N_3S_2$ = $C_6H_5.N(NH.SO_2.C_6H_5).C(:N.C_6H_5).SCH_3$. *B.* Aus α-Phenylhydrazinophenyliminomethanthiomethan (*S. 441*) und Benzolsulfochlorid in verdünnter Natronlauge (Bu., Ho., *B.* **34**, 338). — Rhomboederähnliche Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 116—118°. Schwer löslich in Aether. Besitzt saure und zugleich schwach basische Eigenschaften.

Phenylhydrazid der 2-Nitrotoluolsulfonsäure-4 $C_{13}H_{13}O_4N_3S$ = $C_6H_3(CH_3)^1(NO_2)^2(SO_2.N_2H_2.C_6H_5)^4$. *B.* Durch Vermischen einer ätherischen Lösung von 1 Mol. o-Nitrotoluol-p-Sulfochlorid mit einer ätherischen Lösung von 2 Mol. Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur (Kehrmann, Cattiker, *B.* **34**, 3091). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 157—158° (unter Zersetzung). Ziemlich löslich in Chloroform und Aceton, unlöslich in Wasser und Ligroin.

Phenylhydrazinderivat der Camphersulfonsäure $C_{22}H_{30}O_3N_4S.HCl$ = $C_6H_5.NH.NH.O_2S.C_{10}H_{14}:N.NH.C_6H_5.HCl$ (?). *B.* Bei Einwirkung von 2—3 Thln. Phenylhydrazin auf Camphersulfonsäurechlorid (Reychler, *Bl.* [3] **19**, 128). — Nadeln. Schmelzp.: 149—151°. Löslich in kaltem Wasser. Zersetzlich bei Einwirkung von wässeriger Natronlauge.

*Säuren $C_6H_8O_3N_2S$ (*S. 734*). a) *Phenylhydrazin-b-Sulfonsäure C_6H_5.NH.NH.SO_3H (*S. 734*). *B.* Bei der Einwirkung von Sulfiten auf Nitrosophenylhydrazin (Voswinckel, *B.* 34, 2352).

a-Nitrosoderivat $C_6H_7O_4N_3S = C_6H_5.N(NO).NH.SO_3H$. *B.* Durch Zusatz von Kaliumnitrit zur salzsauren Lösung von phenylhydrazinsulfonsaurem Kalium (Hptw. Bd. IV, S. 734) bei 0° (V., *B.* 34, 2358). — $K.C_6H_6O_4N_3S$. Nädelchen. Nicht unzersetzt umzukrystallisiren. Verkohlt gegen 250°. Spaltet beim Kochen mit Wasser Schwefelsäure ab.

c) *Phenylhydrazin-p-Sulfonsäure $H_2N.NH.C_6H_4.SO_3H + \frac{1}{2}H_2O$ (*S. 734*). Gelbe Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 286° (Manuelli, de Righi, *G.* 29 II, 161). 100 g siedendes Wasser lösen ca. 3,5 Thle. (Biltz, Macé, Sieden, *B.* 35, 2003 Anm.). Liefert mit aromatischen Aldehyden (Salicylaldehyd, Benzaldehyd) lockere Additionsproducte (Phenylhydrazin-p-Sulfonsäurehydrate) (B., Macé, S., *B.* 35, 2000).

S. 734, Z. 13 v. u. nach 3172 füge hinzu: „vgl. Limpricht, B. **18**, *2196.*

*Nitrophenylhydrazinsulfonsäure $C_6H_7O_5N_3S$ (*S. 735*). d) 3-Nitrophenylhydrazinsulfonsäure(6) $SO_3H.C_6H_3(NO_2).N_2H_3 + H_2O$. Braungelbe Nadeln (Limpricht, *B.* 18, 2194). Kaum löslich in kaltem Wasser. — $K.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Gelbbraune Tafeln. — $Ba\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Rubinrothe Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $Pb\bar{A}_2 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln.

S. 736, Z. 12 v. o. Die Structurformel muss lauten: $SO_3H[6].C_6H_3<^{N(OH)[1]}_{N[2]}>N$.

Symm. Benzoylphenylhydrazin-p-Sulfonsäure $C_{13}H_{12}O_4N_2S = C_6H_5.CO.NH.NH.C_6H_4.SO_3H$. *B.* Neben Phenylhydrazin, bei der Behandlung des formazylbenzol-II- oder III-p-sulfonsauren Natriums mit Zinkstaub und Schwefelsäure (Fichter, Schiess, *B.* 33, 748). — Blättchen aus Wasser.

S. 737, Z. 1 v. o. statt: „**Bispyrazolon ....**" *lies:* „**Bisphenylmethylpyrazolon ....**"

vα) *Phenylhydrazinderivate von Alkylphosphinsäuren.*

Isobutylthiophosphinsäurephenylhydrazid $C_{16}H_{23}N_4SP = C_4H_9.PS(NH.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Isobutylsulfochlorphosphin und Phenylhydrazin in Aether (Guichard, *B.* 32, 1581). — Blättchen. Schmelzp.: 128°.

Isoamylphosphinsäurephenylhydrazid $C_{17}H_{25}ON_4P = C_5H_{11}.PO(NH.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Isoamyloxychlorphosphin und Phenylhydrazin in Aether (G., *B.* 32, 1580). — Pulver (aus Alkohol + Wasser). Schmelzp.: 134—135°. Leicht löslich in Alkohol.

w) **Phenylhydrazinosäuren* (*S. 737—742*).

*Phenylhydrazinoameisensäure, Phenylcarbazinsäure $C_7H_8O_2N_2 = C_6H_5.NH.NH.CO_2H$ (*S. 737*). — Kaliumsalz $C_6H_5.NH.NH.CO.OK$. *B.* Aus dem Phenylhydrazinsalz der Phenylcarbazinsäure (s. u.) durch alkoholisches Kali und Abkühlung (Busch, Stern, *J. pr.* [2] 60, 236). Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 243° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser. Wird durch Mineralsäuren zersetzt, ebenso durch Alkylhalogenide, Acetaldehyd und CS_2. Mit $COCl_2$ entsteht 1-Phenyl-4-Anilinourazol (S. 434—435), aber kein Biazolon. — *Phenylhydrazinsalz $C_6H_5.NH.NH.CO.O(H_4N_2.C_6H_5)$. *Darst.* In theoretischer Ausbeute durch Sättigen einer kalten Lösung von Phenylhydrazin in Aether oder Benzol mit CO_2 und Waschen des Niederschlags mit wasserfreiem Aether (Freundler, *Bl.* [3] 25, 859). Weisses Krystallpulver. Schmilzt gegen 80° unter CO_2-Entwickelung. Unlöslich in Aether und Benzol. Die Löslichkeit in Wasser übersteigt nicht 2%. Sehr beständig in gut geschlossenen Gefässen auch in Gegenwart von Aether; geht an der Luft bei niedriger Temperatur (unterhalb 20°) rasch unter CO_2-Verlust in Phenylhydrazinhydrat (S. 421) über, ohne das Aussehen zu ändern. Spaltet sich beim Erwärmen im Rohre in seine Componenten, die sich beim Erkalten wieder vereinigen. Eine Wasserabspaltung und Bildung von Diphenylcarbazid findet bis 250° und selbst in Gegenwart von wasserfreiem Na_2SO_4 oder K_2CO_3 nicht statt.

*Aethylester $C_9H_{12}O_2N_2 + H_2O = C_6H_5.NH.NH.CO_2.C_2H_5 + H_2O$ (*S. 737*). *B.* Aus phenylthiocarbazinsaurem Phenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 677) und Chlorkohlensäureester (Wheeler, Dustin, *Am.* 24, 444). — *Darst.* Durch langsames Eintropfen der berechneten Menge Chlorkohlensäureester in die Lösung von Phenylhydrazin und überschüssigem Pyridin in der vier- bis fünffachen Menge Wasser (B., Heinrichs, *B.* 33, 458). — Schmelzp.: 76—77° (W., D.). Liefert mit Phosgen das Chlorid des Phenylhydrazin-a,b-Dicarbonsäure-b-Aethylesters (S. 433); durch $CSCl_2$ entsteht die analoge Schwefelverbindung (S. 444). Mit Acetaldehyd reagirt der Ester nicht (B., St., *J. pr.* [2] 60, 288).

Phenylhydrazon der Aldehydobrenzschl[illegible] $CH.C_4H_2O(CO_2H)$. Mikroskopische Krystalle. [illegible] löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Aether (B[illegible]

Methronsäure-Derivate *s. Hptw. Bd. IV, S*[illegible]

Fluoran-Phenylhydrazid *und* **Dichlord**[illegible] *Bd. IV, S. 468.*

Fluorescein-Derivate *s. S. 473.*

v) **Sulfonsäurederivate des* [illegible]

Benzolsulfonsäure-p-Bromphenylhyd[illegible] $SO_2.C_6H_5$. *B.* Bei der Reduction von p-B[illegible] essiglösung (Hantzsch, Singer, *B.* **30**, 314[illegible]).

***Nitrobenzolsulfonsäure-Nitrophenylh**[illegible] $NH.C_6H_4.NO_2$ (*S. 733—734*). c) ***p-Deriv**[illegible] sulfochlorid und p-Nitrophenylhydrazin in [illegible] carbonat (Ekbom, *B.* **35**, 658). — Gelbe Nad[illegible] punkt: 171—172° (unter Zersetzung).

o-Phenetolsulfonsäure-Phenylhydraz[illegible] C_6H_5. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 1[illegible]

***Benzolsulfonyl-a-Methylphenylh**[illegible] C_6H_5 (*S. 734, Z. 7 v. o.*). *B.* Durch [illegible] sulfochlorid und Natronlauge (neben Bisb[illegible] berger, *B.* **32**, 1804). — Schmelzp.: 13[illegible]

Benzolsulfonyl-a-Aethylphenylh[illegible] C_6H_5. Nadeln. Schmelzp.: 96°. Sehr l[illegible] in Ligroïn (B., *B.* **32**, 1804).

Bisbenzolsulfonyl-a-Methylphen[illegible] $C_6H_5)_2$. *B.* Durch Schütteln von a[illegible] Natronlauge (neben Benzolsulfonyl-M[illegible] Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 169 [illegible] und kaltem Alkohol.

Bisbenzolsulfonyl-a-Aethylph[illegible] $C_6H_5)_2$. Nadeln (aus Alkohol oder L[illegible]

Benzoylbenzolsulfonyl-a-Met[illegible] $N(CO.C_6H_5)(SO_2.C_6H_5)$. *B.* Aus B[illegible] zoylchlorid in alkalischer Lösung (B[illegible] punkt: 119°.

1-p-Bromphenyl-1-Benzolsulf[illegible] benzolsulfinsäure $C_6H_4Br.N(SO_2$[illegible]

1-Phenyl-1-Benzolsulfonyl-3[illegible] **β-benzolsulfohydrazino-Phen**[illegible] $N(SO_2.C_6H_5).NH.C(:N.C_6H_5).SC$[illegible] methan (S. 442) und Benzolsulf[illegible] *B.* **34**, 338). — Blätter aus Alkoh[illegible] Benzol, schwer in Aether, unlös[illegible]

1-Benzolsulfonyl-2-Phenyl[illegible] **β-benzolsulfohydrazino-Phen**[illegible] $N(NH.SO_2.C_6H_5).C(:N.C_6H_5).S$[illegible] methan (S. 441) und Benzolsulf[illegible] — Rhomboëderähnliche Krystall[illegible] Aether. Besitzt saure und zug[illegible]

Phenylhydrazid der 2-[illegible] $(NO_2)^2(SO_2.N_2H_2.C_6H_5)^4$. *B.* [illegible] o-Nitrotoluol-p-Sulfochlorid mit [illegible] gewöhnlicher Temperatur (Rev[illegible] Schmelzp.: 157—158° (unter Z[illegible] unlöslich in Wasser und Ligro[illegible]

Phenylhydrazinderivat [illegible] $NH.O_2S.C_{10}H_{16}.N.NH.C_6H_5.HC$[illegible] Camphersulfonsäurechlorid (R[illegible] Löslich in kaltem Wasser. Z[illegible]

***b*-Acet-*a*-Phenylhydrazinoacetanilid** $C_{16}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5.N(NH.CO.CH_3).CH_2.CO.NH.C_6H_5$ (*S. 739*). *B.* Durch Acetanhydrid aus *a*-Phenylhydrazinoacetanilid (S. 476) bei 100° (Ru., Her., *A.* **301**, 63). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 169,5°. Durch Kochen mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure entsteht Phenylhydrazinoacetanilid und eine Verbindung $C_{16}H_{14}O_2N_3$ vom Schmelzp.: 205° (S. 476).

Acetylverbindung des *a*-Phenylhydrazinoacet-p-Aminodimethylanilins (vgl. S. 476) $C_{18}H_{22}O_2N_4 = C_6H_5.N(NH.CO.CH_3).CH_2.CO.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 158°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol (Ru., V., *A.* **301**, 77).

Diacetylverbindung des unsymm. *a*-Phenylhydrazinoacetphenylhydrazids (vgl. S. 476) $C_{18}H_{20}O_3N_4 = C_6H_5.N(NH.CO.CH_3).CH_2.CO.N(NH.CO.CH_3).C_6H_5$. *B.* Bei kurzem Kochen mit Acetanhydrid (Ru., Her., Rö., *A.* **301**, 87). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 198°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

N-Phenyldiketohexahydrotriazin, Carbonyl-*a*-Phenylhydrazinoacetamid (Glykolyl-Phenylsemicarbazid) $C_9H_9O_2N_3 = CO\left\langle\begin{matrix}NH.N(C_6H_5)\\NH.CO\end{matrix}\right\rangle CH_2$. *B.* Durch Erhitzen des *a*-Phenylhydrazinoacetylharnstoffs (s. u.) oder *a*-Phenylhydrazinoacetylmethylharnstoffs (s. u.) auf etwa 200° (Frerichs, Beckurts, *Ar.* **237**, 356). — Oktaëder aus Eisessig. Schmelzpunkt: 229°. Sehr wenig löslich in Alkohol. Besitzt Säurecharakter.

Diphenyldiketohexahydrotriazin $C_{15}H_{13}O_2N_3 = CO\left\langle\begin{matrix}NH.N(C_6H_5)\\N(C_6H_5).CO\end{matrix}\right\rangle CH_2$. *B.* Aus *a*-Phenylhydrazinoacetanilid (S. 476) durch Phosgen in Eisessig und Fällen mit Wasser (Ru., Her., *A.* **301**, 68). — Weiss, krystallinisch. Schmelzp.: 257—258°. Unlöslich in Säuren, sehr wenig löslich in Alkalien.

***a*-Phenylhydrazinoacetylharnstoff** $C_9H_{12}O_2N_4 = C_6H_5.N(NH_2).CH_2.CO.NH.CO.NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Chloracetylharnstoff (Spl. Bd. I, S. 732) mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung (Frer., Be., *Ar.* **237**, 348). — Nadeln. Schmelzp.: 188°. Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol, sehr leicht in verdünnten Säuren. Spaltet beim Erhitzen auf 200° NH_3 ab und geht in N-Phenyldiketotetrahydrotriazin (s. o.) über. Bildet mit Säuren krystallinische Salze.

***a*-Phenylhydrazinoacetylmethylharnstoff** $C_{10}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5.N(NH_2).CH_2.CO.NH.CO.NH.CH_3$. *B.* Aus Methylchloracetylharnstoff (Spl. Bd. I, S. 732) und Phenylhydrazin (Frer., Be., *Ar.* **237**, 349). — Nadeln. Schmelzp.: 185°. Sehr wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol, sehr leicht in verdünnten Säuren.

***a*-Phenylhydrazinoacetylphenylharnstoff** $C_{15}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5.N(NH_2).CH_2.CO.NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Chloracetylphenylharnstoff (Spl. Bd. II, S. 168) und Phenylhydrazin (Frer., Be., *Ar.* **237**, 350). — Nadeln. Schmelzp.: 180°.

***a*-Phenylhydrazinoacetyl-p-Aethoxyphenylharnstoff** $C_{17}H_{20}O_3N_4 = C_6H_5.N(NH_2).CH_2.CO.NH.CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 169° (Frer., Be., *Ar.* **237**, 350).

Carbonylderivat des unsymm. *a*-Phenylhydrazinoacetphenylhydrazids
$C_{15}H_{14}O_2N_4 = \left.\begin{matrix}CH_2.N(C_6H_5).NH\\|\\CO.N(C_6H_5).NH\end{matrix}\right\rangle CO$. *B.* Aus unsymm. *a*-Phenylhydrazinoacetphenylhydrazid (S. 476) durch Phosgen in Toluollösung (Ru., Her., Rö., *A.* **301**, 87). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 209—210°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Alkalien, löslich in conc. Säuren, die aber beim Kochen zersetzend wirken.

Acetessigesterderivat des *a*-Phenylhydrazinoacetanilids (vgl. S. 476) $C_{20}H_{23}O_3N_3 = C_6H_5.N[N:C(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5].CH_2.CO.NH.C_6H_5$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 147°. Wird durch verdünnte Salzsäure rückwärts zerlegt. Durch Lösen in conc. Schwefelsäure und Ausgiessen in Wasser entsteht 1-Phenyl-3-Methyl-5-Ketotetrahydropyridazincarbonsäure(4) (S. 811) (Ru., Her., *A.* **301**, 61).

Acetessigesterverbindung des *a*-Phenylhydrazinoacet-p-Aminodimethylanilins (vgl. S. 476) $C_{22}H_{28}O_3N_4 = C_6H_5.N(N:C_6H_{10}O_2).CH_2.CO.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 185°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol (Ru., V., *A.* **301**, 77).

Benzylidenderivat des *n*-Phenylhydrazinobuttersäureamids $C_{17}H_{19}ON_3 = CH_3.CH_2.CH(CO.N:CH.C_6H_5).NH.NH.C_6H_5$. *B.* Man löst das HCN-Anlagerungsproduct des Propylidenphenylhydrazins (Hptw. Bd. IV, S. 747) in Alkohol, setzt 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd hinzu und lässt 24 Stunden stehen (Eibner, Senf, *B.* **33**, 3549). — Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 123°.

3-Diäthylamino-3-Phenylhydrazinobutanon(2)-säure(1) $C_{14}H_{21}O_3N_3 = CH_3.C[N(C_2H_5)_2](NH.NH.C_6H_5).CO.CO_2H$. *B.* Bei der Einwirkung von alkoholischer Natron-

lauge auf 1-Phenyl-3-Methyl-3-Diäthylamino-4,5-Diketopyrazolidin (Spl. zu Bd. IV, S. 1097) (Prager, *B.* **36**, 1455). — Reducirt Fehling'sche Lösung beim Kochen. Bei der Reduction mit Zn + HCl entsteht Anilin. Kann durch Behandlung mit Alkohol + HCl in 1-Phenyl-3-Methyl-3-Diäthylamino-4,5-Diketopyrazolidin zurückverwandelt werden. — $4C_{14}H_{21}O_2N_3 + 3HAuCl_4$. Gelbe Krystalle. In Eisessig, Aceton und Alkohol schon in der Kälte leicht löslich, in Aether und Wasser unlöslich. Giebt bereits bei 70° HCl ab. Giebt mit conc. Schwefelsäure + $FeCl_3$ keine Färbung.

Phenylhydrazinolävulinsäureesterphenylhydrazon *s. Hptw. Bd. IV, S. 741.*

Phenylhydrazinomalonsäurebisphenylhydrazid $C_{21}H_{22}O_2N_6 = C_6H_5.NH.NH.CH(CO.NH.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Durch Erwärmen des Aethoxymalonsäurediäthylesters (Spl. Bd. I, S. 354) mit Phenylhydrazin (W. Wislicenus, Münzesheimer, *B.* **31**, 553). — Gelbliche Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 256—257°. Die Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch $FeCl_3$ oder $K_2Cr_2O_7$ roth gefärbt.

Aethylester des Phenylhydrazino-Brenzweinsäure-Halbnitrils *s.* **β-Phenylhydrazino-γ-Cyanbuttersäureäthylester,** *Hptw. Bd. IV, S. 740.*

*Cyanderivate des Phenylhydrazins (*S. 742—743*).

a-Benzolsulfonyl-b-Cyan-p-Bromphenylhydrazin $C_6H_4Br.N(SO_2.C_6H_5).NH.CN$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1522, Z. 7 v. o.*

S. 743, Z. 17 v. u. statt: „$C_{15}H_{17}N_7Cl$" lies: „$C_{15}H_{14}N_7Cl$".

*Phenylhydrazinderivate der Aldehyde (*S. 743—765*).

Als Phenylhydrazone von Nitroaldehyden $R.C(:N.NH.C_6H_5).NO_2$ sind die Combinationsproducte von Diazobenzol mit Nitroparaffinen (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1373 ff. und Spl. dazu) aufzufassen (Bamberger, *B.* **31**, 2626).

Kryoskopisches Verhalten der Phenylhydrazone: Auwers, *B.* **33**, 1303.

Arylhydrazone aromatischer Aldehyde werden zum Theil beim Durchleiten von *Luft* durch die alkalische, verdünnte alkoholische Lösung zu Osazonen von α-Diketonen oxydirt:

$$2C_6H_5.CH:N.NH.C_6H_5 + O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C:N.NH.C_6H_5 \\ \dot{} \\ C_6H_5.C:N.NH.C_6H_5 \end{matrix} + H_2O_2$$

(Biltz, Amme, *A.* **321**, 4; B., Sieden, *A.* **324**, 310). Bei Oxydation mit *Isoamylnitrit* verwandeln sie sich in je zwei isomere Verbindungen — die Hydrotetrazone und die Dehydroverbindungen — durch Verkettung zweier Moleküle unter Austritt von zwei H-Atomen (Minunni, *G.* **27 II**, 215); die Hydrotetrazone lagern sich durch Einwirkung der Wärme in isomere Verbindungen um, welche in manchen Fällen identisch sind mit den Dehydroverbindungen, in manchen Fällen davon verschieden (Isodehydroverbindungen) (M., *G.* **27 II**, 215).

a) **Derivate der Aldehyde mit 1 Atom Sauerstoff* (*S. 744—755*).

*Derivate des Formaldehyds (*S. 744—745*). **Formaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon** $C_7H_7O_2N_3 = CH_2:N.NH.C_6H_4.NO_2$. Gelbe Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 181—182°. Ziemlich schwer löslich (Bamberger, *B.* **32**, 1807).

Phtaliminomethylphenylhydrazin $C_{15}H_{15}O_2N_3 = C_6H_4(CO)_2N.CH_2.NH.NH.C_6H_5$. *B.* Aus N-Bromomethylphtalimid (Spl. Bd. II, S. 1051) und Phenylhydrazin in Benzol (Sachs, *B.* **31**, 3235). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 120—121°. Schwer löslich in Aether und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn, löslich in conc. Mineralsäure unter Rothfärbung.

***Phenylthiobiazolinsulfhydrat** $C_8H_8N_2S_2 = \begin{matrix} C_6H_5.N\text{——}N \\ CH_2.S.C.SH \end{matrix}$ (*S. 745*). *B.* {.... (Busch, *B.* **28**, 2638}; D.R.P. 85568; *Frdl.* IV, 1327). Durch Reduction von Phenyldithiobiazolonthiol (S. 445) mit Natriumamalgam in Alkohol (Bu., Stramer, *J. pr.* [2] **60**, 189).

Methylenester *s. S. 303.*

Phenyljodthiobiazolinthiomethan $C_9H_9N_2S_2J = \begin{matrix} C_6H_5.N\text{——}N \\ CHJ.S.C.S.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus Endothiophenylthiobiazolin (s. u.) und CH_3J in siedendem Holzgeist (Bu., Schneider, *J. pr.* [2] **67**, 247). — Blätter. Färbt sich bei 143° und schmilzt bei 157°. Ziemlich löslich in verdünntem Alkohol, ziemlich schwer in absolutem Alkohol. Wird von Wasser zu HJ,

Ameisensäure und Phenyldithiocarbazinsäuremethylester (S. 437) zerlegt; auch Amine spalten letzteren Ester ab.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 745, Z. 5 v. u. als **Phenylisodithiobiazolon** *aufgeführte Verbindung $C_8H_6N_2S_3$ ist* **Endothio-Phenylthiobiazolin** $\begin{array}{c} C_6H_5.N—N \\ HC.S.C \\ \underbrace{\quad}_{S} \end{array}$. *B.* Aus phenyldithiocarbazinsaurem Kalium (S. 437) und Formiminoäther-Chlorhydrat (Spl. Bd. I, S. 840) in Gegenwart von Alkohol. Ausbeute: 80 % der Theorie (Bu., Sch., *J. pr.* [2] **67**, 246). — Gelblichgrüne Blättchen aus Chloroform-Alkohol. Durch CH_3J entsteht Phenyljodthiobiazolinthiomethan (s. o.), durch Anilin 1,4 Diphenylthiosemicarbazid (S. 441).

Formaldehydverbindung des a-Phenylhydrazinoacetanilids (vgl. S. 476) $C_{15}H_{15}ON_3 = C_6H_5.N(N:CH_2).CH_2.CO.NH.C_6H_5$. Schmelzp.: 220° (unter Zersetzung). Fast unlöslich in Alkohol, Benzol u. s. w. (Rupe, Heberlein, *A.* **301**, 60).

Nitroformaldehyd-Phenylhydrazon *s. Hptw. Bd. IV, S. 1374 u. Spl. dazu.*

***Aethylidenphenylhydrazin, Acetaldehydphenylhydrazon** $C_8H_{10}N_2 = CH_3.CH:N.NH.C_6H_5$ (*S. 746*). a) *α-Derivat (*S. 746*). *B.* Durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Aethanazobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1374) (Bamberger, Pemsel, *B.* **36**, 56). — *Darst.* Man löst 80 g Phenylhydrazin in 30 ccm Aether, kühlt im Kältegemisch ab und tropft innerhalb 15 Minuten 15 g eiskalten Acetaldehyd hinzu; es scheiden sich Krystalle im Betrag von 95—98 % der theoretischen Ausbeute ab (B., P., *B.* **36**, 89). — Reducirt nicht HgO in kalter ätherischer Lösung. Giebt mit salpetriger Säure denselben weissen explosiven Körper, wie die β-Verbindung (s. u.) (Freer, *Am.* **21**, 55). Liefert mit Isoamylnitrit Benzolazoacetaldoxim (Spl. zu Bd. IV. S. 1475), mit Diazobenzol Methylformazyl (Hptw. Bd. IV. S. 1227).

b) *β-Derivat (*S. 746*). *B.* Durch Reduction von salzsaurem Acetiminoäther (Hptw. Bd. I, S. 1489) mit Natriumamalgam in verdünnter Schwefelsäure bei Gegenwart von Phenylhydrazin; Ausbeute: 40 % der Theorie (Henle, *B.* **35**, 3042). — Zur Umlagerung der beiden Modificationen vgl.: B., P., *B.* **36**, 89. Das β-Derivat wird leicht von Quecksilberoxyd oxydirt (F., *Am.* **21**, 58). Beim Stehen der essigsauren Lösung oder bei der Einwirkung von HgO auf die $CHCl_3$-Lösung entsteht Diacetylosazon (S. 508) (v. Pechmann, *B.* **31**, 2123). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in der Kälte entsteht neben anderen Producten Acetophenon (Spl. Bd. III, S. 90—91) (v. P.). Auch wenn durch eine mit wässeriger Kalilauge versetzte alkoholische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur andauernd Luft geleitet wird, so bildet sich Acetophenon bezw. dessen Phenylhydrazon (S. 502) (Biltz, Wienands, *A.* **308**, 16). Durch salpetrige Säure entsteht eine weisse, sehr explosive Verbindung und eine gelbe, bei 88° schmelzende Verbindung, welche mit Brom ein Perbromid giebt (F., *Am.* **21**, 53). Bei der elektrolytischen Reduction entstehen Aethylamin und Anilin (Tafel, Pfeffermann, *B.* **35**, 1512).

***Aethyliden-p-Bromphenylhydrazin** $C_8H_9N_2Br = CH_3.CH:N.NH.C_6H_4Br$ (*S. 746*). *B.* Durch Bromiren von Aethylidenphenylhydrazin (F., *Am.* **21**, 31). — Schmelzp.: 87°. Oxydirt sich bei 100° so rasch, dass Explosion eintreten kann.

Aethyliden-p-Nitrophenylhydrazin $C_8H_9O_2N_3 = CH_3.CH:N.NH.C_6H_4.NO_2$. Dunkelgoldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 128,5°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Ligroïn, Aether und in Natronlauge mit dunkelrother Farbe, unlöslich in Petroleumäther (Hyde, *B.* **32**, 1818).

***Phenylmethylthiobiazolindisulfid** $C_{18}H_{18}N_4S_4 = \begin{array}{c} C_6H_5.N—N \qquad N—N.C_6H_5 \\ CH_3.HC.S.C.S_2.C.S.CH.CH_3 \end{array}$ (*S. 746*). Wird durch Ammoniak und Anilin gespalten unter Bildung von Phenylmethylthiobiazolonsulfhydrat (Hptw. Bd. IV, S. 746) aus der einen Hälfte des Moleküls, während die andere zerfällt und dabei Phenylthiosemicarbazid (S. 440) bezw. 1,4-Diphenylthiosemicarbazid (S. 441) liefert (Busch, *J. pr.* [2] **60**, 216).

Die im Hptw. Bd. IV, S. 747, Z. 1 v. o. als **Phenylmethylisodithiobiazolon** *aufgeführte Verbindung $C_9H_8N_2S_3$ ist* **Endothio-Methylphenylthiobiazolin** $C_9H_8N_2S_3 = \begin{array}{c} C_6H_5.N—N \\ CH_3.C.S.C \\ \underbrace{\quad}_{S} \end{array}$. *B.* Aus phenyldithiocarbazinsaurem Kalium (S. 437) und Acetylchlorid in siedendem Aether (Busch, Schneider, *J. pr.* [2] **67**, 250). — Gelbe Blättchen. {Mit CH_3J und Holzgeist entsteht} 5-Methyl-1-Phenyl-5-Jodthiobiazolin-3-Thiomethan (s. u.).

Die im Hptw. Bd. IV, S. 747, Z. 8 v. o. aufgeführte Verbindung $C_{10}H_{11}N_2S_3J$ *ist* **5-Methyl-1-Phenyl-5-Jodthiobiazolin-3-Thiomethan** $C_{10}H_{11}N_2S_3J$ =

S. 749, Z. 31—32 v. o. streiche den Passus: „Geht durch Kochen .... über“.

S. 749, Z. 33—34 v. o. streiche den Passus: „Beim Schütteln .... Anilin“.

Dinitrodehydrobenzalphenylhydrazon(?) $C_{26}H_{20}O_4N_6 = NO_2.C_6H_4.NH.N:C(C_6H_5).N(C_6H_4.NO_2).N:CH.C_6H_5$(?). *B.* Beim Kochen von Phenylnitrosoformaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon (S. 484) mit Alkohol (BA., P., *B.* **36**, 354). Bei der Einwirkung von Isoamylnitrit auf Phenylnitrosoformaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon, neben anderen Verbindungen (BA., P.). — Goldgelbe Warzen (aus Pyridin). Schmelzp.: 238° (uncorr.). Leicht löslich in Pyridin, ziemlich löslich in Xylol, schwer in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Aceton. Die Acetonlösung färbt sich auf Zusatz von Alkalilauge violettroth.

S. 750, Z. 7 v. o. statt: „**Benzacetylal** ....“ *lies:* „**Benzalacetyl** ....“

Benzaldehydphenylhydrazon-N-Carbonsäureäthylester, Benzalphenylhydrazinoameisensäureäthylester $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5.CH:N.N(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. Blättchen (aus verdunntem Alkohol). Schmelzp.: 97—98° (RUPE, LABHARDT, *B.* **32**, 11).

Benzaldehydphenylhydrazon-N-Carbonsäurechlorid $C_{14}H_{11}ON_2Cl = C_6H_5.CH:N.N(COCl).C_6H_5$. *B.* Aus 20 g Benzaldehydphenylhydrazon (S. 480—481) in 300 ccm Benzol + 15 g Pyridin und 120 g 20%iger Phosgentoluollösung (BUSCH, WALTER, *B.* **36**, 1358). — Stäbchen (aus Benzol-Ligroïn). Schmelzp.: 101—102°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol und Eisessig, löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Reagirt mit siedendem Alkohol nur langsam unter HCl-Entwickelung. Liefert mit alkoholischem Ammoniak 1-Benzal-2-Phenylsemicarbazid (s. u.).

Benzaldehydphenylhydrazon-N-Carbonsäureamid, 1-Benzal-2-Phenylsemicarbazid $C_{14}H_{13}ON_3 = C_6H_5.CH:N.N(C_6H_5).CO.NH_2$. *B.* Durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf eine alkoholische Lösung von Benzaldehydphenylhydrazon-N-Carbonsäurechlorid (s. o.) (BUSCH, W., *B.* **36**, 1358). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). Schmelzpunkt: 154°. Leicht löslich in Alkohol und warmem Benzol, viel schwerer in Aether, sehr leicht in Chloroform und Eisessig. Liefert beim Kochen mit Alkohol + verdünnter Schwefelsäure kleine Mengen 2-Phenylsemicarbazid.

1-Benzal-2,4-Diphenylsemicarbazid $C_{20}H_{17}ON_3 = C_6H_5.CH:N.N(C_6H_5).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehydphenylhydrazon-N-Carbonsäurechlorid (s. o.) und Anilin in Alkohol (BUSCH, W., *B.* **36**, 1360). Aus Benzaldehydphenylhydrazon (S. 480—481) und siedendem Phenylisocyanat (BU., W.). Aus 2,4-Diphenylsemicarbazid und Benzaldehyd (BUSCH, FREY, *B.* **36**, 1367). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 173°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Aether. Wird von alkoholischem $FeCl_3$ bei 125—130° in 1,3,4-Triphenyl-1,2,4-Triazolon(5) übergeführt.

1-Benzal-2,4,4-Triphenylsemicarbazid $C_{26}H_{21}ON_3 = C_6H_5.CH:N.N(C_6H_5).CO.N(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von 2,4,4-Triphenylsemicarbazid mit Benzaldehyd in verdünnter Salzsäure und Zufügen von Natriumacetat (R., L., *B.* **33**, 249). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 160—161°. Unlöslich in Wasser und verdünnten Mineralsäuren.

1-Benzal-2,5-Diphenylcarbazid $C_{20}H_{18}ON_4 = C_6H_5.N(CO.NH.NH.C_6H_5).N:CH.C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehydphenylhydrazon-N-Carbonsäurechlorid (s. o.) und Phenylhydrazin in Alkohol (BUSCH, W., *B.* **36**, 1361). — Nadeln. Schmelzp.: 206—207°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, leichter in Benzol, fast unlöslich in Aether.

***Diphenylthiobiazolinsulfhydrat** $C_{14}H_{12}N_2S_2 = \begin{array}{l} C_6H_5.N\text{——}N \\ C_6H_5.CH.S.C.SH \end{array}$ (*S. 750*). {.... (BUSCH, *B.* **28**, 2643}; D.R.P. 85568; *Frdl.* **IV**, 1327).

Bromdiphenylbromthiobiazolinthiomethan $C_{15}H_{12}N_2Br_2S_2 = \begin{array}{l} C_6H_5.N\text{——}N \\ Br.C_6H_4.CBr.S.C.S.CH_3 \end{array}$ oder $\begin{array}{l} Br.C_6H_4.N\text{——}N \\ C_6H_5.CBr.S.C.S.CH_3 \end{array}$. *B.* Aus dem Perbromid $C_{15}H_{13}N_2Br_3S_2$ (s. u.) durch siedenden Alkohol (BUSCH, KAMPHAUSEN, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **67**, 237). — Nädelchen. Schmelzp.: 196°.

Diphenylbromthiobiazolinthiomethan-Perbromid $C_{15}H_{13}N_2Br_3S_2 = \begin{array}{l} C_6H_5.N\text{—}N \\ C_6H_5 \\ Br_2 \end{array}\!\!>C.S.C.S.CH_3$. *B.* Aus Diphenylthiobiazolinthiomethan (Hptw. Bd. IV, S. 750, Z. 26 v. u.) und 4 At.-Gew. Br in Benzol (BUSCH, K., SCH., *J. pr.* [2] **67**, 237). — Gelbe Nadeln aus Chloroform. Schmelzp.: 172°. In den meisten Mitteln sehr wenig löslich. Geht durch längeres Kochen mit Alkohol in die Verbindung $C_{15}H_{12}N_2Br_2S_2$ (s. o.) über.

Diphenyljodthiobiazolinthiomethan $C_{15}H_{13}N_2JS_2 = \begin{array}{l} C_6H_5.N\text{—}N \\ C_6H_5 \\ J \end{array}\!\!>C.S.C.S.CH_3$. *B.* Aus Endothio-Diphenylthiobiazolin (S. 483) und CH_3J in siedendem Alkohol (BUSCH, K., SCH.,

J. pr. [2] 67, 222). Das Perjodid (s. u.) entsteht aus Diphenylthiobiazolinthiomethan (Hptw. Bd. IV, S. 750, Z. 26 v. u.) durch Jod in Alkohol-Aether (BUSCH, K., SCH.). — Gelbe Nadeln aus Chloroform-Aether. Schmelzp.: 188° (unter Zersetzung). Unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Chloroform. Giebt mit Natronlauge zuerst eine gelbe Verbindung (Hydroxyd?), die sich rasch zu Benzoylphenyldithiocarbazinsäureester (S. 440) umlagert. Durch Natriumalkoholate kann man das Jod gegen Oxalkyl ersetzen. Spaltet beim Erhitzen CH_3J ab unter Rückbildung des Endothio-Diphenylthiobiazolins. Anilin erzeugt 1,4,5-Triphenyl-5-Joddihydrotriazol(3)-Thiomethan; Hydrazinhydrat: Diphenyldihydrotetrazinthiol; Phenylhydrazin: das Phenylhydrazon des Benzoylphenyldithiocarbazinsäuremethylesters (S. 440). — Perjodid $C_{15}H_{13}N_2J_3S_2$. Braune Nadeln (aus Chloroform + Aether). Schmelzp.: 121°.

Diphenylthiobiazolinthioäthan $C_{16}H_{16}N_2S_2 = \begin{array}{l} C_6H_5.\dot{N}-\ddot{N} \\ C_6H_5(H)>\dot{C}.S.\ddot{C}.S.C_2H_5 \end{array}$. *B.* Aus Phenyldithiocarbazinsäureäthylester (S. 438) und Benzaldehyd (BUSCH, SPITTA, *J. pr.* [2] 67, 240). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 70°.

Diphenylbromthiobiazolinthioäthan $C_{16}H_{15}N_2BrS_2 = \begin{array}{l} C_6H_5.\dot{N}-\ddot{N} \\ C_6H_5(Br)>\dot{C}.S.\ddot{C}.S.C_2H_5 \end{array}$. *B.* Aus Endothiodiphenylthiobiazolin (s. u.) durch C_2H_5Br bei 100° in 4—6 Stunden (BUSCH, SP., *J. pr.* [2] 67, 239). — Prismen aus Chloroform-Aether. Schmelzp.: 185—187° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Chloroform.

Bromdiphenylbromthiobiazolinthioäthan $C_{16}H_{14}N_2Br_2S_2 = \begin{array}{l} C_6H_5.\dot{N}——\ddot{N} \\ Br.C_6H_4.\dot{C}Br.S.\ddot{C}.S.C_2H_5 \end{array}$ oder $\begin{array}{l} BrC_6H_4.\dot{N}——\ddot{N} \\ C_6H_5.\dot{C}Br.S.\ddot{C}.S.C_2H_5 \end{array}$. *B.* Aus dem Perbromid $C_{16}H_{15}N_2Br_3S_2$ (s. u.) durch siedenden Alkohol (BUSCH, SP., *J. pr.* [2] 67, 240). — Nadeln. Schmelzp.: 184°.

Perbromid des Diphenylbromthiobiazolinthioäthans $C_{16}H_{15}N_2Br_3S_2 = \begin{array}{l} C_6H_5.\dot{N} \qquad \ddot{N} \\ C_6H_5.\dot{C}(Br_2).S.\ddot{C}.S.C_2H_5 \end{array}$. *B.* Aus Diphenylthiobiazolinthioäthan (s. o.) und Brom in Benzol (BUSCH, SP., *J. pr.* [2] 67, 240). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 174°.

Diphenyljodthiobiazolinthioäthan $C_{16}H_{15}N_2JS_2 = \begin{array}{l} C_6H_5.\dot{N}——\ddot{N} \\ C_6H_5.\dot{C}J.S.\ddot{C}.S.C_2H_5 \end{array}$. *B.* Aus Endothiodiphenylthiobiazolin (s. u.) und C_2H_5J (BUSCH, SP., *J. pr.* [2] 67, 241). — Gelbe Prismen aus Chloroform-Aether. Schmelzp.: 193—194° (unter Zersetzung). Ziemlich löslich in warmem Alkohol, sehr leicht in Chloroform. — Perjodid. Rothbraune Nadeln. Schmelzp.: 141°.

***Diphenylisodithiobiazolon** $C_{14}H_{10}N_2S_2 = \begin{array}{l} C_6H_5.\dot{N}-\dot{N} \\ C_6H_5.\dot{C}.S.CS \end{array}$ *(S. 750, Z. 14 v. u.) ist als*

3,5-Endothio-1,5-Diphenylthiobiazolin $\begin{array}{l} C_6H_5.\dot{N}———\ddot{N} \\ C_6H_5.\dot{C}<^{S}_{S}>\ddot{C} \end{array}$ *erkannt* (BUSCH, *J. pr.* [2] 67, 201). *B.* Aus phenyldithiocarbazinsaurem Kalium (vgl. S. 437) und $C_6H_5.COCl$ bei Gegenwart von Wasser (neben Dibenzoylphenylhydrazin) (BUSCH, *J. pr.* [2] 60, 217). — Liefert mit alkoholischem Ammoniak bei 100° 1-Phenylthiosemicarbazid (S. 440). Durch Benzylamin bei 100° entstehen 1-Phenyl-4-Benzylthiosemicarbazid (S. 443) und 3,5-Endothio-1,5-Diphenyl-4-Benzyl-Dihydro-1,2,4-triazol. Durch Anilin bei 150—160° erhält man 3,5-Endothio-1,4,5-Triphenyldihydrotriazol (S. 448). Mit CH_3J in siedendem Alkohol bildet sich 1,5-Diphenyl-5-Jodthiobiazolin-3-Thiomethan (BUSCH, K., SCH., *J. pr.* [2] 67, 216). — Perjodid $C_{14}H_{10}N_2J_2S_2$. *B.* Durch Jod in Chloroform. Ziegelrothe Kryställchen. Schmelzp.: 145°.

1-Benzal-2,4-Diphenylthiosemicarbazid $C_{20}H_{17}N_3S = C_6H_5.N(N:CH.C_6H_5).C(:N.C_6H_5).SH$. *B.* Durch ½-stdg. Erwärmen von 2,4-Diphenylthiosemicarbazid (S. 441) mit Benzaldehyd (BUSCH, HOLZMANN, *B.* 34, 331). — Nadeln aus Alkohol. Schmilzt bei 167—168°; zersetzt sich bei 220° unter Aufschäumen. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Aether, schwer löslich in Alkohol und Ligroïn, unlöslich in wässerigem, löslich in alkoholischem Kali. Wird von $FeCl_3$ zum 2,4-Diphenylthiobiazolon(5)-Anil oxydirt. — Kaliumsalz. Nadeln. Sintert gegen 160°, ist aber bei 240° noch nicht geschmolzen. Wird von Wasser zerlegt.

1-Benzal-2,4-Diphenyl-3-(S-)Methyl-Thiosemicarbazid, α-Phenyl-β-benzylidenhydrazino-Phenylimino-Methanthiomethan $C_{21}H_{19}N_3S = C_6H_5.N(N:CH.C_6H_5).C(:N.$

C_6H_5).SCH_3. *B.* Durch Uebergiessen von α-Phenylhydrazinophenyliminomethanthiomethan (S. 441) mit Benzaldehyd (Busch, Ho., *B.* **34**, 339). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 127—128°. Leicht löslich in Benzol, etwas schwerer in Alkohol und Aether.

Benzalverbindung des a-Phenylhydrazinoacetamids $C_{15}H_{15}ON_3$ = C_6H_5.N(N:CH.C_6H_5).CH_2.CO.NH_2. *B.* Aus Benzaldehyd und der Base (S. 476) in alkoholischer Lösung (Rupe, Heberlein, Rösler, *A.* **301**, 70). — Krystalle. Schmelzp.: 225°.

Benzalverbindung des a-Phenylhydrazinoacetanilids (vgl. S. 476) $C_{21}H_{19}ON_3$ = C_6H_5.N(NH: CH.C_6H_5).CH_2.CO.NH.C_6H_5. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 223° (Ru., Hre., *A.* **301**, 60).

Benzalverbindung des a-Phenylhydrazinoacet-p-Aminodimethylanilins (vgl. S. 476) $C_{23}H_{24}ON_4$ = C_6H_5.N(N:CH.C_6H_5).CH_2.CO.NH.C_6H_4.N(CH_3)$_2$. Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 184—185° (Ru., Vsetečka, *A.* **301**, 77). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol, leicht in heissem Eisessig.

Benzalverbindung des symm. α-Phenylhydrazinoacetylphenylhydrazids $C_{21}H_{20}ON_4$ = C_6H_5.N(N:CH C_6H_5).CH_2.CO.NH.NH.C_6H_5. *B.* Aus den Componenten (vgl. S. 476) in heisser alkoholischer Losung (Ru., Hre., Rö., *A.* **301**, 74). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 196°.

Benzalverbindung des unsymm. a-Phenylhydrazinoacet-Acetphenylhydrazids (vgl. S. 476) $C_{23}H_{22}O_2N_4$ = C_6H_5.N(N:CH.C_6H_5)CH_2.CO.N(C_6H_5).NH.CO.CH_3. Weisse Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 184° (Rö., Hre., Ru., *A.* **301**, 85).

Dibenzalverbindung des unsymm. a-Phenylhydrazinoacetphenylhydrazids (vgl. S. 476) $C_{28}H_{24}ON_4$ = C_6H_5.N(N CH.C_6H_5).CH_2.CO.N(N:CH.C_6H_5).C_6H_5. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 180—181°. Schwer löslich in heissem Alkohol, ziemlich löslich in heissem Benzol (Ru., Hre., Rö., *A.* **301**, 85).

Benzalderivat des a-Phenylhydrazinoacetylharnstoffs (vgl. S. 477) $C_{16}H_{16}O_2N_4$ = C_6H_5.N(N:CH.C_6H_5).CH_2.CO.NH.CO.NH_2. Nadeln. Schmelzp.: 219° (Frerichs, Beckurts, *Ar.* **237**, 348).

Benzalderivat des a-Phenylhydrazinoacetylmethylharnstoffs (vgl. S. 477) $C_{17}H_{18}O_2N_4$ = C_6H_5.N(N:CH.C_6H_5)CH_2.CO.NH.CO.NH.CH_3. Nadeln. Schmelzp.: 238° (Frer., Be., *Ar.* **237**, 349).

Benzalderivat des a-Phenylhydrazinoacetylphenylharnstoffs (vgl. S. 477) $C_{22}H_{20}O_2N_4$ = C_6H_5.N(N.CH C_6H_5)CH_2.CO NH CO.NH.C_6H_5. Nädelchen. Schmelzp.: 177° (Frer., Be., *Ar.* **237**, 350).

Benzalderivat des a-Phenylhydrazinoacetyl-p-Aethoxyphenylharnstoffs (vgl. S. 477) $C_{24}H_{24}O_3N_4$ = C_6H_5.N(N:CH.C_6H_5).CH_2.CO.NH.CO.NH C_6H_4.O.C_2H_5. Nadeln. Schmelzp.: 179° (Frer., Be., *Ar.* **237**, 351).

S. 751, Z. 6 v. o. statt: „G. 22 [3]" lies: „G. 22 [2]".

Dibenzalverbindung des a,a-Orthoaminobenzoylphenylhydrazins $C_{27}H_{21}ON_3$ = C_6H_5.CH N.C_6H_4.CO.N(N.CH C_6H_5)C_6H_5. *B.* Aus der Base (S. 437) durch Benzaldehyd in Alkohol beim Kochen (Ru., Rö., *A.* **301**, 92). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 150° bis 151°. Schwer löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol.

Benzaldehydphenylhydrazon-p-Sulfonsäurehydrat $C_{13}H_{14}O_4N_2S$ = C_6H_5.CH [illegible] NH.NH C_6H_4.SO_3H. *B.* Aus Phenylhydrazin-p-sulfonsäure in heisser wässeriger Lösung und Benzaldehyd (Biltz, [illegible], *B.* **35**, [illegible]). — Weisse Krystalle, die sich am Lichte und beim Erwärmen gelb färben und [illegible] zersetzen. Leicht löslich in Wasser, sonst in trockenem Zustande schwer löslich. Beim Kochen der wässerigen Lösung erfolgt Spaltung in die Componenten. — $NaC_{13}H_{11}O_3N_2S$. Aus Phenylhydrazinsulfonsäure, Benzaldehyd und [illegible] Natronlauge. Kleine Krystalle aus heissem Wasser [illegible] Krystallwassergehalt. Beständiger als die freie Säure.

[illegible]phenylhydrazon [illegible] S. 751.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

hydrazon (s. u.); daneben entsteht 1,4-Bis-p-nitrophenyl-3,6-Diphenyl-Isodihydrotetrazin und Dinitrodehydrobenzalphenylhydrazon. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht p-Phenylendiamin.

***Nitrobenzalphenylhydrazin** $C_{13}H_{11}O_2N_3 = NO_2.C_6H_4.CH:N.NH.C_6H_5$ (*S. 751 bis 752*) a) *o-Nitroverbindung (*S. 751*). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, MANN, *B.* 33, 1304.

S. 751, Z. 4 v. u. statt: „253" lies: „53".

b) *m-Nitroverbindung (*S. 751*). Kryoskopisches Verhalten: A., MANN, *B.* 33, 1304. Bei der Einwirkung von Isoamylnitrit entstehen zahlreiche Producte, von denen drei oder wahrscheinlich vier die Zusammensetzung $C_{26}H_{20}O_4N_6$ besitzen (s. u.) (BA., PE., *B.* 36, 92).

S. 751, Z. 2 v. u. statt: „Pckel" lies: „Pickel".

c) *p-Nitroverbindung (*S. 752*). Schmelzp.: 157° (REISSERT, *B.* 30, 1049). Kryoskopisches Verhalten: A., MANN, *B.* 33, 1304.

d) Phenylnitroformaldehydphenylhydrazon $C_6H_5.C(NO_2):N.NH.C_6H_5$ *siehe* Benzolazophenylnitromethan, *Hptw. Bd. IV, S. 1385 u. Spl. dazu.*

***Verbindungen** $C_{26}H_{20}O_4N_6$ (*S. 752*). Die sub a) und c) im Hptw. aufgeführten Verbindungen MINUNNI's konnten BAMBERGER, PEMSEL (*B.* 36, 92) bei der Einwirkung von Isoamylnitrit auf m-Nitrobenzalphenylhydrazin (s. o.) nicht erhalten, gewannen vielmehr die unten sub d—g) aufgeführten Verbindungen der gleichen Zusammensetzung, welche auch aus m-Nitrophenylnitrosoformaldehyd-Phenylhydrazon (S. 487) durch Sieden mit Aether entstehen.

S. 752, Z. 12 v. o. statt: „224—225°" lies: „244—245°".

d) Verbindung $C_{26}H_{20}O_4N_6$. *B.* Aus m-Nitrobenzalphenylhydrazin und Isoamylnitrit neben anderen Producten (BA., PE., *B.* 36, 94). — Citronengelbe Nadeln. Schmilzt bei 166° (corr.) unter Zersetzung. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, schwer in Alkohol, Aether und Ligroïn. Conc. Schwefelsäure löst mit blauer Farbe.

e) Verbindung $C_{26}H_{20}O_4N_6$. *B.* Aus m-Nitrobenzalphenylhydrazin und Isoamylnitrit neben anderen Producten (BA., PE., *B.* 36, 96). — Canariengelbe Prismen aus Xylol. Schmelzp.: 216—217°. Leicht löslich in Aceton, ziemlich löslich in Chloroform und Pyridin, schwer in Alkohol, Aether und Benzol. Wird durch kochendes Benzol oder Eisessig in eine isomere bei 212—213° schmelzende Verbindung (s. u. sub f) umgewandelt.

f) Verbindung $C_{26}H_{20}O_4N_6$(?). Orangefarbene Blätter (aus Chloroform + Alkohol). Schmelzp.: 212—213°. Leicht löslich in Pyridin, schwer in Alkohol, Aether und Ligroïn (BA., PE., *B.* 36, 96).

g) Verbindung $C_{26}H_{20}O_4N_6$. Orangegelbe Nadeln mit $^1/_2$ Mol. Xylol. Schmelzpunkt: 265°. Ziemlich löslich in Chloroform, schwer in Alkohol und Xylol. Conc. Schwefelsäure löst mit braunrother vergänglicher Farbe (BA., PE., *B.* 36, 97).

Verbindung $C_{26}H_{18}O_4N_6$(?). *B.* Bei der Einwirkung von Isoamylnitrit auf m-Nitrobenzalphenylhydrazin (s. o.), neben anderen Producten (BA., PE., *B.* 36, 97). — Braune Nadeln aus Chloroform. Schmelzp.: 174—175°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, ziemlich löslich in Alkohol und Ligroïn. Conc. Schwefelsäure löst grün.

Nitrobenzaldehydnitrophenylhydrazon $C_{13}H_{10}O_4N_4 = O_2N.C_6H_4.CH:N.NH.C_6H_4.NO_2$. a) o-Nitrobenzaldehyd-m-Nitrophenylhydrazon. Rothe Krystalle. Schmelzpunkt: 203°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol (ROUOT, *Bl.* [3] 21, 594).

b) m-Nitrobenzaldehyd-m-Nitrophenylhydrazon. Braune Krystalle. Schmelzpunkt: 209°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn (Ro., *Bl.* [3] 21, 594).

c) m-Nitrobenzaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon. Orangerothe Blättchen. Schmelzp.: 247°. Schwer löslich in heissem Alkohol, und Benzol, leichter in Nitrobenzol, sehr leicht in Aceton (HYDE, *B.* 32, 1813).

d) p-Nitrobenzaldehyd-m-Nitrophenylhydrazon. Rothe Krystalle. Schmelzpunkt: 216°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn (Ro., *Bl.* [3] 21, 595).

e) p-Nitrobenzaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon. Rothe, intensiv violett leuchtende Nadeln. Schmelzp.: 249°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Amylalkohol, sehr leicht in Aceton (HYDE, *B.* 32, 1813).

f) Phenylnitroformaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon $C_6H_5.C(NO_2):N.NH.C_6H_4.NO_2$. *B.* Bei der Einwirkung nitroser Gase auf die Eisessiglösung des Benzalphenylhydrazins (S. 480—481) (BA., G., *B.* 34, 2017). Aus Isophenylnitromethan-Natrium und p-Nitrobenzoldiazoniumnitrat (BA., G.). Aus Phenylnitrosoformaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon (S. 484) und Isoamylnitrit, neben anderen Producten (BA., PE., *B.* 36, 355). — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 140,5° (rasch erhitzt). Leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer in Alkohol und Aether.

m-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon-p-Sulfonsäurehydrat $C_{13}H_{13}O_6N_3S = NO_2.C_6H_4.CH(OH).NH.NH.C_6H_4.SO_3H$. *B.* Aus Phenylhydrazin-p-Sulfonsäure in wässeriger Lösung und m-Nitrobenzaldehyd bei 70° (Bi., Maué, Sieden, *B.* **35**, 2007). — Citronengelbe (im trockenen Zustande orangegelbe) Prismen. Zersetzt sich bei 80—90°. Ist hygroskopisch. — $Na.C_{13}H_{12}O_6N_3S$. Gelbrothe Nädelchen aus Wasser. Schwer löslich in Wasser.

Nitrobenzal-Methylphenylhydrazin $C_{14}H_{13}O_2N_3 = NO_2.C_6H_4.CH:N.N(CH_3).C_6H_5$. a) o-Nitroverbindung. Intensiv rothe Krystalle. Schmelzp.: 77° (Laehardt, v. Zembrzuski, *B.* **32**, 3061).

b) m-Nitroverbindung. Rothe Krystalle. Schmelzp.: 112° (L., v. Z., *B.* **32**, 3061); 112—113°. Ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Benzol. Wird durch Isoamylnitrit in eine gelbe, bei 261—262° schmelzende Verbindung übergeführt (Ba, Pe., *B.* **36**, 378).

c) p-Nitroverbindung. *B.* Aus p-Nitrobenzaldehyd und a-Methylphenylhydrazin in Alkohol (L., v. Z., *B.* **32**, 3060). Durch Methyliren des p-Nitrobenzalphenylhydrazins (S. 485) (L., v. Z.). — Rothe Kryställchen aus Wasser. Schmelzp.: 132°. Leicht löslich.

Nitrobenzal-Aethylphenylhydrazin $C_{15}H_{15}O_2N_3 = NO_2.C_6H_4.CH:N.N(C_2H_5).C_6H_5$. a) o-Nitroverbindung. Gelbbraune Nadeln. Schmelzp.: 44°. Leicht löslich (L., v. Z., *B.* **32**, 3062).

b) m-Nitroverbindung. Rothe Krystalle. Schmelzp.: 114° (L., v. Z., *B.* **32**, 3061).

c) p-Nitroverbindung. Rothe Krystalle. Schmelzp.: 131° (L., v. Z., *B.* **32**, 3061).

Nitrobenzal-Diphenylhydrazin $C_{19}H_{15}O_2N_3 = NO_2.C_6H_4.CH:N.N(C_6H_5)_2$. a) o-Nitroverbindung. Gelbrothe Krystalle. Schmelzp.: 146° (L., v. Z.).

b) m-Nitroverbindung. Gelbbraune Nadeln. Schmelzp.: 119—120° (L., v. Z.).

c) p-Nitroverbindung. Gelbbraune Krystalle. Schmelzp.: 131° (L., v. Z.).

o-Nitrobenzalphenylhydrazinoameisensäureäthylester $C_{16}H_{15}O_4N_3 = NO_2.C_6H_4.CH:N.N(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. Gelbe prismatische Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 85—86° (Rupe, L., *B.* **32**, 12).

1-m-Nitrobenzal-2-Phenyl-4-Aethylsemicarbazid $C_{16}H_{16}O_3N_4 = NO_2.C_6H_4.CH:N.N(C_6H_5).CO.NH.C_2H_5$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von 2-Phenyl-4-Aethylsemicarbazid mit m-Nitrobenzaldehyd in Alkohol (Busch, Frey, *B.* **36**, 1377). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol + Aether). Schmelzp.: 158°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

2,4-Dinitrobenzaldehyd-Phenylhydrazon $C_{13}H_{10}O_4N_4 = (O_2N)_2C_6H_3.CH:N.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Dinitrobenzaldehyd in Alkohol und essigsaurem bezw. salzsaurem Phenylhydrazin in Wasser unter Erwärmen (Sachs, Kempf, *B.* **35**, 1230). — Rothbraune Nadeln (aus Aceton, Nitrobenzol, Xylol oder Eisessig). Schmelzp.: 216° bei langsamem, 232° bei raschem Erhitzen (Sa., Ke.); 227—228° (Cohn, Friedländer, *B.* **35**, 1267; *M.* **23**, 556). Schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser, löslich in conc. Schwefelsäure, ziemlich löslich in 50%iger Essigsäure. Ist äusserst schwer spaltbar. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von 1—2 Tropfen Natriumalkoholatlösung tief blau (Sa., Ke., *B.* **35**, 2707).

Nitrophenylnitroformaldehydphenylhydrazon $C_{13}H_{10}O_4N_4 = NO_2.C_6H_4.C(NO_2):N.NH.C_6H_5$. a) o-Nitroverbindung. *B.* Aus o-Nitrophenylnitromethan und Diazobenzol (Ba., Pe., *B.* **36**, 82). — Orangegelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: gegen 146°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Aether.

b) m-Nitroverbindung. *B.* Durch Oxydation von m-Nitrophenylnitrosoformaldehyd-Phenylhydrazon (S. 487) mit salpetriger Säure (Ba., Pe., *B.* **36**, 76). Aus m-Nitrophenylnitromethan und Diazobenzol (Ba., Pe.). Bei der Einwirkung von Isoamylnitrit auf m-Nitrobenzalphenylhydrazin (S. 485), neben anderen Producten (Ba., Pe., *B.* **36**, 95). — Rubinrothe grünschimmernde Nadeln. Zersetzt sich bei 140,5° (corr.). Leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn.

c) p-Nitroverbindung. Orangerothe grüngoldschimmernde Nadeln. Schmelzp.: 156,5° (corr.) (unter Zersetzung). Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol, Ligroïn und Aether (Ba., Pe., *B.* **36**, 79, 82).

2,4-Dinitrobenzaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon $C_{13}H_9O_6N_5 = C_6H_3(NO_2)_2.CH:N.NH.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus Dinitrobenzaldehyd und salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin in alkoholischer Lösung (Sa., Ke., *B.* **35**, 1232). — Carminrothe Nadeln aus Nitrobenzol. Schmelzp.: 283—285° (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem Nitrobenzol, schwer in Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Wasser und verdünnter Natronlauge, löslich in conc. Schwefelsäure mit rother Farbe. Durch Kochen mit conc. Salzsäure und Eisessig nicht spaltbar.

2,4-Dinitrobenzaldehydphenylhydrazon-p-Sulfonsäure $C_{13}H_{10}O_7N_4S = C_6H_3(NO_2)_2.CH:N.NH.C_6H_4.SO_3H$ (vgl. Sa., Ke., *B.* **35**, 2705, 2711). *B.* Durch Behandeln des Phenylhydrazons (s. o.) mit einer Mischung von rauchender (anhydridhaltiger) und conc. Schwefelsäure (Sa., Ke., *B.* **35**, 1231). Aus Dinitrobenzaldehyd und Phenylhydrazin-p-Sulfon-

säure (SA., KE.). — Rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 217° (unter Zersetzung). Löslich in kochendem Wasser und Alkohol. Ist etwas hygroskopisch. Färbt Wolle tief bordeauxroth, Seide gelbstichig scharlachroth. Die rothe wässerige Lösung wird durch NaOH zunächst blau, auf Zusatz von wenig Wasser violett, von viel Wasser grün gefärbt; mehr NaOH erzeugt wieder Blaufärbung.

Phenylhydrazon des 2,4,6-Trinitrobenzaldehyds $C_{13}H_9O_6N_5 = (NO_2)_3C_6H_2.CH:N.NH.C_6H_5$. Rothbraune Nadeln. Schmelzp.: 202° (SA., EVERDING, *B.* **36**, 960). Leicht löslich in heissem Aceton, sehr wenig in Alkohol, Aether und Benzol.

p-Nitrophenylhydrazon des 2,4,6-Trinitrobenzaldehyds $C_{13}H_8O_8N_6 = (NO_2)_3C_6H_2.CH:N.NH.C_6H_4.NO_2$. Hellrothe Nadeln (aus heissem Aceton). Schmelzp.: 247° (SA., E., *B.* **36**, 961). Sehr wenig löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig.

***Chlornitrobenzalphenylhydrazin** $C_{13}H_{10}O_2N_3Cl = C_6H_3Cl(NO_2).CH:N.NH.C_6H_5$ (*S. 752*). b) *Der im Hptw. Bd. IV, S. 752, Z. 13—12 v. u. enthaltene Artikel bezieht sich nicht auf* **Chlornitrobenzalphenylhydrazin**, *sondern auf* **2,5-Dichlor-3(?)-nitrobenzal-Phenylhydrazin** *und ist daher hier zu streichen.*

c) **2-Chlor-5-nitrobenzal-Phenylhydrazin.** Rothe Nadeln aus Eisessig. Schmelzpunkt: 182° (BONE, *B.* **26**, 1256).

***2,5-Dichlornitrobenzalphenylhydrazin** $C_{13}H_9O_2N_3Cl_2 = C_6H_2Cl_2(NO_2).CH:N.NH.C_6H_5$ (*S. 752*). b) *Der im Hptw. Bd. IV, S. 752, Z. 8—7 v. u. enthaltene Artikel bezieht sich nicht auf* **Dichlornitrobenzalphenylhydrazin**, *sondern auf* **2-Chlor-5-nitrobenzal-Phenylhydrazin** *und ist daher hier zu streichen.*

c) **2,5-Dichlor-3(?)-nitrobenzal-Phenylhydrazin.** Orangefarbene Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 173—174° (GNEHM, BÄNZIGER, *A.* **296**, 79).

Nitrophenylnitrosoformaldehyd-Phenylhydrazon $C_{13}H_{10}O_3N_4 = NO_2.C_6H_4.C(NO):N.NH.C_6H_5$. a) o-Nitroverbindung. *B.* Aus o-Nitrobenzalphenylhydrazin (S. 485) und Isoamylnitrit bei Abwesenheit alkalischer Agentien (BA., PE., *B.* **36**, 80). — Hellgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 83,5—84° (corr.). Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Eisessig, Alkohol und Petroleumäther. Conc. Schwefelsäure löst mit blauer Farbe. Beim Kochen mit Alkohol entweicht Stickoxyd. Pyridin bewirkt Umlagerung in das isomere Benzolazo-o-Nitrobenzaldoxim.

b) m-Nitroverbindung. *B.* Aus m-Nitrobenzalphenylhydrazin (S. 485) und Isoamylnitrit bei Abwesenheit alkalischer Agentien (BA., PE., *B.* **36**, 74). — Hellgelbes Krystallpulver. Zersetzt sich bei 98,5° (corr.). Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und Eisessig, leichter in Chloroform, Aceton und Pyridin. Die Lösungen verändern sich unter Röthung. Zersetzung durch siedenden Aether: BA., PE., *B.* **36**, 93, 98. Conc. Schwefelsäure löst mit dunkelblauer Farbe. Wird durch Natriumäthylat oder Pyridin in das isomere Benzolazo-m-Nitrobenzaldoxim umgelagert, durch salpetrige Säure zu m-Nitrophenylnitroformaldehydphenylhydrazon (S. 486) oxydirt.

c) p-Nitroverbindung. Goldgelbe Nadeln. Zersetzt sich gegen 79° (corr.). Leicht löslich in Benzol, Aceton und Chloroform, schwer in Alkohol und Ligroïn. Conc. Schwefelsäure löst dunkelblau (BA., PE., *B.* **36**, 78).

***Aminobenzalphenylhydrazin** $C_{13}H_{13}N_3 = NH_2.C_6H_4.CH:N.NH.C_6H_5$ (*S. 752 bis 753*). a) *o-Aminoverbindung (*S. 752—753*). *B.* Bei 4-stdg. Kochen von Benzisothiazol (S. 156) mit Phenylhydrazin (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 2186). — Schmelzp.: 218—220° (unter Gasentwickelung).

o-Aminobenzal-p-Nitrophenylhydrazin $C_{13}H_{12}O_2N_4 = NH_2.C_6H_4.CH:N.NH.C_6H_4.NO_2$. Lösung in Alkohol tief orangeroth, in Xylol hell citronengelb (BAMBERGER, DJIERDJIAN, *B.* **33**, 541).

***p-Acetaminobenzal-Phenylhydrazin** $C_{15}H_{15}ON_3 = CH_3.CO.NH.C_6H_4.CH:N.NH.C_6H_5$ (*S. 753*). Rothgelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 209° (COHN, SPRINGER, *M.* **24**, 89).

***Benzalphenylhydrazinoessigester** (*S. 753, Z. 22—19 v. u.*). *Der Artikel ist hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. IV, S. 750, Z. 17—20 v. o.*

o-Oxybenzal-p-aminobenzal-Phenylhydrazin $C_{20}H_{17}ON_3 = HO.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CH:N.NH.C_6H_5$. Rothe goldglänzende Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 173° bis 174°. Leicht löslich in Eisessig, unlöslich in Wasser (WALTHER, KAUSCH, *J. pr.* [2] **56**, 106).

2,4-Bisacetamino-benzal-Phenylhydrazin $C_{17}H_{18}O_2N_4 = (CH_3.CO.NH)_2C_6H_3.CH:N.NH.C_6H_5$. *B.* Das aus 2,4-Dinitrobenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 10) und Schwefelammonium erhältliche Reductionsproduct $C_7H_8ON_2$ wird in das Diacetylderivat übergeführt und dieses mit Phenylhydrazin und Eisessig erwärmt (SACHS, KEMPF, *B.* **35**, 2714). — Schwach gelbliche Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 246—252° (corr.) (unter Zersetzung). Löslich in heissem Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Aceton, kaum löslich in Xylol.

S. 753, Z. 10 v. u. statt: „148°“ lies: „140°“.

p-Nitrophenyhydrazon des 3,6-Dichlor-2-Aminobenzaldehyds (vgl. Spl. Bd. III, S. 14) $C_{13}H_{10}O_2N_4Cl_2 = (H_2N)^2C_6H_2Cl_2^{3,6}.CH^1:N.NH.C_6H_4.NO_2$. Bräunlichrothe

Phenylhydrazon des 1,4-Dimethylbenzaldehyds(2) (vgl. Spl. Bd. III, S. 42) $C_{15}H_{16}N_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3.CH:N.NH.C_6H_5$. Blättchen. Schmelzp.: 86° (B. & Co., D.R.P. 98706; *C.* **1898** II, 952); 84—85,5° (HARDING, COHEN, *Am. Soc.* **23**, 599). Löslich in Aethyl- und Methyl-Alkohol, Aether und Benzol. Unbeständig. Färbt sich bald gelblichbraun.

p-Nitrophenylhydrazon des 1,3-Dimethyl-4-Aminobenzaldehyds(5) (vgl. Spl. Bd. III, S. 42, Z. 14 v. o.) $C_{15}H_{16}O_2N_4$ = $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_2(NH_2)^4.CH^5:N.NH.C_6H_4$. Rothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 223—224° (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 1321 Anm.).

***Cuminolphenylhydrazon** (vgl. Spl. Bd. III, S. 48) $C_{16}H_{18}N_2$ = $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH:N.NH.C_6H_5$ (*S. 754, Z. 29 v. o.*). Ist gegen Hydroxylaminchlorhydrat beständig (FULDA, *M.* **23**, 913).

Dicuminaldiphenylhydrotetrazon $C_{32}H_{34}N_4$ = $\begin{matrix} C_3H_7.C_6H_4.CH:N.N.C_6H_5 \\ C_3H_7.C_6H_4.CH:N.N.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Neben der entsprechenden Dehydroverbindung (s. u.) aus Cuminolphenylhydrazon (s. o.) durch Oxydation mit Isoamylnitrit (MINUNNI, *G.* **27** II, 229, 261). — Canariengelbe abgeplattete Nadeln aus Alkohol und Benzol. Schmelzp.: 157—160°. Unlöslich in Aether, fast unlöslich in Eisessig und Alkohol, schwer löslich in Benzol und Chloroform. Giebt mit conc. Schwefelsäure Blaufärbung und verwandelt sich beim Schmelzen in Isodehydrocuminalphenylhydrazon (s. u.).

Dehydrocuminalphenylhydrazon $C_{32}H_{34}N_4$ = $\begin{matrix} C_3H_7.C_6H_4.CH:N.N.C_6H_5 \\ C_6H_5.NH.N:C.C_6H_4.C_3H_7 \end{matrix}$? *B.* Neben dem entsprechenden Hydrotetrazon (s. o.) aus Cuminolphenylhydrazon durch Oxydation mit Isoamylnitrit (M., *G.* **27** II, 229, 261). — Gelbes krystallinisches Pulver aus Benzol-Alkohol. Schmelzp.: 151,2—152°. Leicht löslich in heissem Eisessig, Benzol und Chloroform, löslich in siedendem Alkohol. Giebt mit conc. Schwefelsäure Blaufärbung.

Isodehydrocuminalphenylhydrazon $C_{32}H_{34}N_4$ = $\begin{matrix} C_6H_5.NH.N:C.C_6H_4.C_3H_7 \\ C_6H_5.NH.N:C.C_6H_4.C_3H_7 \end{matrix}$? *B.* Aus Dicuminaldiphenylhydrotetrazon (s. o.) durch Schmelzen (M., *G.* **27** II, 231, 262). — Weisses Pulver aus Benzol-Alkohol. Schmelzp.: 215—219°. Sehr wenig löslich in kaltem Eisessig und Alkohol, sehr leicht in Chloroform, löslich in Benzol.

Phenylhydrazon des m-Tert.-Butylbenzaldehyds $C_{17}H_{20}N_2$ = $(CH_3)_3C.C_6H_4.CH:N.NH.C_6H_5$. Schmelzp.: 115° (MORITZ, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2533).

***Zimmtaldehydphenylhydrazon** $C_{15}H_{14}N_2$ = $C_6H_5.CH:CH.CH:N.NH.C_6H_5$ (*S. 754*). Ist gegen Hydroxylaminchlorhydrat beständig (FULDA, *M.* **23**, 913).

Dehydrozimmtaldehydphenylhydrazon $C_{30}H_{26}N_4$ = $\begin{matrix} C_6H_5.CH:CH.CH:N.N.C_6H_5 \\ C_6H_5.NH.N:C.CH:CH.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei der Oxydation des Zimmtaldehydphenylhydrazons (s. o.) in Chloroformlösung mittels gelben Quecksilberoxyds (MINUNNI, ORTOLEVA, *G.* **29** II, 434). — Aus Benzol-Alkohol kleine gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 203—204°. Färbt sich nicht mit H_2SO_4 violett; löst sich darin mit gelber Farbe.

Zimmtaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon $C_{15}H_{13}O_2N_3$ = $C_6H_5.CH:CH.CH:N.NH.C_6H_4.NO_2$. Orangerothe Krystalle. Schmelzp.: 195°. Ziemlich löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, unlöslich in Petroleumäther (HYDE, *B.* **32**, 1814).

Phenylhydrazon des p-Methylzimmtaldehyds $C_{16}H_{16}N_2$ = $CH_3.C_6H_4.CH:CH.CH:N.NH.C_6H_5$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 145° (SCHOLTZ, WIEDEMANN, *B.* **36**, 851).

Phenylhydrazon des 5-Phenylpenten(2)-als(1) $C_{17}H_{18}N_2$ = $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH:CH.CH:N.NH.C_6H_5$. Farblose Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: ca. 100° (E. FISCHER, HOFFA, *B.* **31**, 1994).

α-Naphtoëaldehydphenylhydrazon $C_{17}H_{14}N_2$ = $C_{10}H_7.CH:N.NH.C_6H_5$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 152° (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 304).

Phenylhydrazon des o-Phenylbenzaldehyds $C_{19}H_{16}N_2$ = $C_6H_5.C_6H_4.CH:N.NH.C_6H_5$. Blättchen. Leicht zersetzlich. Schmelzp.: 118—124° (FANTO, *M.* **19**, 589).

b) **Derivate der Aldehyde mit 2 Atomen Sauerstoff* (*S. 755—762*).

Die Phenylhydrazone aller p-Oxyaldehyde sind in Alkalien löslich. Die Phenylhydrazone der Homosalicylaldehyde sind indessen (im Gegensatz zum Salicylaldehydphenylhydrazon selbst) in kalter Natronlauge schwer löslich oder unlöslich bezw. krystallisiren aus heisser Natronlauge oder Natriumäthylatlösung unverändert wieder aus. Die

Fähigkeit zur Salzbildung scheint mit der Zahl der in den Benzolkern eintretenden Methylgruppen abzunehmen. Die alkalilöslichen Phenylhydrazone der p-Oxyaldehyde sind weit unbeständiger als die alkalionlöslichen Derivate der o-Oxyaldehyde (ANSELMINO, *B.* **35**, 4099).

β-Oxy-α-Chlorpropionaldehyd-p-Bromphenylhydrazon $C_9H_{10}ON_2ClBr = HO.CH_2.CHCl.CH:N.NH.C_6H_4Br$. Gelbrothe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 61°. Fast unlöslich in Wasser und Ligroïn, sonst leicht löslich (WOHL, NEUBERG, *B.* **33**, 3103).

*__Glyoxalbisphenylhydrazon, Glyoxalphenylosazon__ $C_{14}H_{14}N_4 = C_6H_5.NH.N:CH.CH:N.NH.C_6H_5$ (*S. 755*). — *B.* Zur |Bildung aus Formaldehyd| vgl. auch v. PECHMANN, *B.* **31**, 2123. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Glyoxim-N-Phenyläther in essigsaurer Lösung (v. P., *B.* **30**, 2877). Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Tetramethyldiamino-Glyoxim-N-phenyläther oder Glyoxal-Bisdimethylaminoanil (v. P., SCHMITZ, *B.* **31**, 294), oder auf p,p'-Dioxy-Glyoxim-N-phenyläther (v. P., SEEL, *B.* **31**, 299).

Glyoxal-Bis-p-nitrophenylhydrazon $C_{14}H_{12}O_4N_6 = NO_2.C_6H_4.NH.N:CH.CH:N.NH.C_6H_4.NO_2$. Weinrothe Nädelchen aus Pyridin + Toluol; scharlachrothe Nadeln aus Benzonitril. Schmelzp.: 311° (unter Gasentwickelung). Ziemlich löslich in warmem Nitrobenzol, sonst sehr wenig löslich. Giebt mit alkoholischem Kali eine tiefblaue Lösung (WOHL, NEUBERG, *B.* **33**, 3107).

Glyoxalbisdiphenylhydrazon $C_{26}H_{22}N_4 = (C_6H_5)_2N.N:CH.CH:N.N(C_6H_5)_2$. Hellgelbe Nadeln (aus Pyridin oder sehr viel Alkohol). Schmelzp.: 207°. In warmem Eisessig mit smaragdgrüner, in conc. Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe löslich (W., N., *B.* **33**, 3107).

S. 756, Z. 17 v. o. statt: „$C_{16}H_{16}NO$" lies: „$C_{14}H_{14}N_4O$".

*__Mesoxalsäurenitrilphenylhydrazon__ (*S. 756, Z 8—3 v. u.*). *Der Artikel ist hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. IV, S. 720, Z. 6 v. u. und Spl. Bd. IV, S. 469.*

S. 757, Z. 25 v. u. statt: „499" lies: „199".

*__Methylglyoxalphenylosazon, Methylglyoxal-Bisphenylhydrazon__ $C_{15}H_{16}N_4 = CH_3.C(:N.NH.C_6H_5).CH:N.NH.C_6H_5$ (*S. 757—758*). *B.* Aus Acetylcarbinol-Oxim (Spl. Bd. I, S. 93) und Phenylhydrazin (PILOTY, RUFF, *B.* **30**, 2059).

Methylglyoxal-Methylphenylphenylosazon $C_{16}H_{18}N_4 = CH_3.C[:N.N(CH_3).C_6H_5].CH:N.NH.C_6H_5$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 119—120°. Färbt sich mit conc. Schwefelsäure tiefroth (AUDEN, *P. Ch. S.* Nr. 215).

*__Methylglyoxal-Phenylhydrazoxim__ $C_9H_{11}ON_3 = CH_3.C(:N.NH.C_6H_5).CH:N.OH$ (*S. 758*). Liefert bei der Einwirkung von gelbem HgO 2-Phenyl-4-Methyl-1,5-Endooxy-1,2,3-Triazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1106) (PONZIO, *G.* **29** I, 283).

Methylglyoxal-p-Chlorphenylhydrazoxim $C_9H_{10}ON_3Cl = CH_3.C(:N.NH.C_6H_4Cl).CH:N.OH$. *B.* Beim Mischen äquimolekularer Mengen von Isonitrosoaceton (Spl. Bd. I, S. 503) und p-Chlor-phenylhydrazin (S. 422) in alkoholischer Lösung (Po., *G.* **29** I, 289 Anm.). — Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 165—166°.

S. 758, Z. 20 v. u. statt: „33" lies: „331".

Nitromalonaldehydphenylhydrazon $C_9H_9O_3N_3 = NO_2.CH(CHO).CH:N.NH.C_6H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Aldehyds (Spl. Bd. I, S. 486) und salzsaurem Phenylhydrazin (HILL, TORREY, *Am.* **22**, 101). — Gelbe Nadeln. Schmilzt vorübergehend gegen 101°, erstarrt dann und schmilzt bei 125° wiederum. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Aether und Alkohol. Geht bei längerem Stehen oder beim Erhitzen in Substanz oder in Lösungen in 1-Phenyl-4-Nitropyrazol (S. 314) über.

Nitromalonaldehyd-Bisphenylhydrazon $C_{15}H_{15}O_2N_5 = NO_2.CH(CH:N.NH.C_6H_5)_2$. Orangerother Niederschlag. Schmelzp.: 98° (unter Zersetzung). Schwer löslich, ausser in Aceton. Beim Kochen mit Alkohol entsteht 1-Phenyl-4-Nitropyrazol (S. 314) (H., T., *Am.* **22**, 102). — $Na.C_{15}H_{14}O_2N_5$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, schwer in heissem Wasser. — $Pb(C_{15}H_{14}O_2N_5)_2$. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Succindialdehyd-p-Bromphenylhydrazon $C_{10}H_{11}ON_2Br = OHC.CH_2.CH_2.CH:N.NH.C_6H_4Br$. *B.* Aus Succindialdehyd und p-Bromphenylhydrazin (S. 422) bei Gegenwart von überschüssigem Aldehyd (HARRIES, *B.* **34**, 1497). — Grünliche Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 135—136°.

*__Bisphenylhydrazon des 2-Methylbutanon(3)-als(4), Isopropylglyoxal-Phenylosazon__ $C_{17}H_{20}N_4 = (CH_3)_2CH.C(:N.NH.C_6H_5).CH:N.NH.C_6H_5$ (*S. 759, Z. 1 v. o.*). *B.* Durch 5-stdg. Erwärmen von salzsaurem 1-Amino-3,3-Dimethylaceton (Spl. Bd. I, S. 694) mit Natriumacetat, Phenylhydrazin und Essigsäure auf 50° (CONRAD, HOCK, *B.* **32**, 1202). — Hellgelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 115°.

Bisphenylhydrazon des Fumardialdehyds $C_{16}H_{16}N_4 = C_4H_4(:N.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Durch Einwirkung der berechneten Menge Phenylhydrazin auf die wässerige Lösung des

Fumardialdehyds, wie sie durch Zersetzung des Monoacetins vom Nitrosuccinaldehyd mit 80° heissem Wasser erhalten wird oder durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Monoacetin des Nitrosuccinaldehyds (MARQUIS, *C. r.* **134**, 906). — Goldgelbe Blättchen (aus siedendem Alkohol oder Benzol). Schmelzp.: 236—237° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Zersetzt sich bereits zum Theil bei längerem Kochen seiner Lösung.

***Salicylaldehydphenylhydrazon**, **o-Oxybenzalphenylhydrazin** $C_{13}H_{12}ON_2$ = $HO.C_6H_4.CH:N.NH.C_6H_5$ (*S. 759*). a) *α-Derivat (*S. 759*). *B.* |....(E. FISCHER, *B.* **17**, 575; BILTZ, *B.* **27**, 2289|; vgl. auch E. FISCHER, *B.* **30**, 1243). Beim Kochen von o-Oxybenzyliden-p-Aminodiphenylamin (S. 395) mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung, neben p-Aminodiphenylamin (S. 379) (BAMBERGER, BÜSDORF, SAND, *B.* **31**, 1521). — *Weisse* Nadeln. Schmelzp.: 143—144° (BA., BÜ.). Kp_{28}: 231°. Zerfällt durch Destilliren unter gewöhnlichem Druck bei 294° vorwiegend in o-Cyanphenol (Spl. Bd. II, S. 893) und Anilin; daneben treten Benzol und Ammoniak auf (ANSELMINO, *B.* **36**, 580). Röthet sich schwach am Licht. In Alkalien mit hellgelber Farbe löslich. Ist gegen Hydroxylaminchlorhydrat beständig (FULDA, *M.* **23**, 912). Bei der Oxydation mit Luft in alkoholisch-alkalischer Lösung entsteht Salicil-α-Osazon $C_{26}H_{22}O_2N_4$ (S. 512) und eine Verbindung $C_{19}H_{18}O_2N_2$ (s. u.) (BILTZ, *A.* **305**, 179).

Verbindung $C_{19}H_{18}O_2N_2$. *B.* Entsteht neben Salicil-α-osazon (S. 512), wenn Salicylaldehydphenylhydrazon (s. o.) mit alkoholisch-wässeriger Kalilauge unter Durchleiten von Luft zum Sieden erhitzt wird (BI., *A.* **305**, 182). — Hochrothe Nädelchen (aus Nitrobenzol und Alkohol). Monoklin (DEECKE). Schmelzp.: 184° (corr.). Leicht löslich in Nitrobenzol, schwer in Chloroform, Aethylacetat, sehr wenig in kaltem Benzol, Eisessig, Alkohol und Aether.

Dehydro-o-Oxybenzalphenylhydrazin $C_{26}H_{22}O_2N_4$ = $\begin{matrix} HO.C_6H_4.CH:N.N.C_6H_5 \\ C_6H_5.NH.N:C.C_6H_4.OH \end{matrix}$.
B. Beim Erhitzen von 20 g o-Oxybenzalphenylhydrazin (s. o.) in 500 ccm Aether mit 20 g Isoamylnitrit am Rückflusskühler (MINUNNI, CARTA-SATTA, *G.* **29** II, 437). — Nadelförmige Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 210° (unter Zersetzung). Löslich in H_2SO_4 mit grünlicher Färbung.

Tribenzoylderivat $C_{47}H_{34}O_5N_4$ = $\begin{matrix} (C_6H_5.CO_2)C_6H_4.CH:N.N.C_6H_5 \\ C_6H_5.N(CO.C_6H_5)N \cdot C.C_6H_4(O.CO.C_6H_5) \end{matrix}$. *B.* Zu 15 g Dehydro-o-Oxybenzalphenylhydrazin (s. o.) in 60 ccm Pyridin fügt man 15 g Benzoylchlorid (M., C.-S., *G.* **29** II, 441). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 156—157°. Wird durch alkoholisches Kali zum Dehydro-o-Oxybenzalphenylhydrazon verseift.

S. 759, Z. 18 v. o. statt: „$C_{17}H_{18}N_2O_2$" *lies:* „$C_{17}H_{16}N_2O_3$".

c) *Polymere Verbindung $(C_{13}H_{12}ON_2)_2$ (*S. 759, Z. 27—24 v. u.*). *Der Artikel ist hier zu streichen* (*Bi., A.* **305**, *165*); *vgl.* **Salicil-α-Osazon**, *S. 512*.

Salicylaldehyd-p-Bromphenylhydrazon $C_{13}H_{11}ON_2Br$ = $HO.C_6H_4.CH:N.NH.C_6H_4Br$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 175,5°. Leicht löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Wasser, schwer löslich in einem Gemisch von wässeriger Kalilauge und Alkohol (BI., SIEDEN, *A.* **324**, 315). Giebt bei der Oxydation in alkoholisch-alkalischer Lösung durch Luftsauerstoff Wasserstoffsuperoxyd und ein Gemisch von α- und β-Salicyl-p-Bromosazon (S. 512).

Salicylaldehydnitrophenylhydrazon $C_{13}H_{11}O_3N_3$ = $HO.C_6H_4.CH:N.NH.C_6H_4.NO_2$. a) m-Nitroverbindung. Braune Krystalle. Schmelzp.: 76°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn (ROUGY, *Bl.* [3] **21**, 595).

b) p-Nitroverbindung. *B.* Beim Kochen von o-Oxybenzyliden-p-Aminodiphenylamin mit p-Nitrophenylhydrazin (S. 422) in alkoholischer Lösung, neben p-Aminodiphenylamin (BA., BÜ., SAND, *B.* **31**, 1522). Beim Versetzen einer heissen Lösung von (5,5 g) p-Nitrophenylhydrazin in (60 g) Alkohol mit (4,5 g) Salicylaldehyd (BI., SIEDEN, *A.* **324**, 322). — Rothbraune Prismen mit bläulichen Oberflächenreflex (aus Alkohol). Schmelzp.: 227° (BI., SI.); 223° (BA., BÜ., SA.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Wasser. In Alkalien mit tiefrother Farbe löslich. Liefert bei der Oxydation durch Luftsauerstoff in alkoholisch-alkalischer Lösung nur Spaltungs- und Zersetzungsproducte, jedoch kein Osazon.

Salicylaldehydphenylhydrazon-p-sulfonsäure-Hydrat $C_{13}H_{14}O_5N_2S$ = $HO.C_6H_4.CH(OH).NH.NH.C_6H_4.SO_3H$. *B.* Aus Salicylaldehyd und Phenylhydrazin-p-Sulfonsäure (S. 475) in heisser wässeriger Lösung (BI., MAUÉ, SI., *B.* **35**, 2008). — Gelbe Nädelchen. Zersetzt sich gegen 110°. Ist nicht umkrystallisirbar. Spaltet sich beim Kochen mit Wasser in die Componenten. Im Vacuum über H_2SO_4 selbst bei 70—80° beständig. — $Na.C_{13}H_{11}O_4N_2S$. Aus Phenylhydrazin-p-Sulfonsäure in Natronlauge und Salicylaldehyd.

Hellgelbe sechsseitige Blättchen. Beständig beim Erhitzen auf 300°. Färbt sich in wässeriger Lösung mit conc. Salzsäure tiefgelb.

Salicylaldehyd-Methylphenylhydrazon $C_{14}H_{14}ON_2$ = $HO.C_6H_4.CH{:}N.N(CH_3).C_6H_5$ („Agathin"). Nadeln. Schmelzp.: 71°. Lösung in alkoholischer Kalilauge gelb (LASSAR-COHN, v. ZEMBRZUSKI, *B.* **32**, 3061). Schmelzp.: 72°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn u. s. w (ROOS, D.R.P. 68176; *Frdl.* III, 843; vgl. auch ROOS, D.R.P. 74691, 76248; *Frdl.* III, 844; IV, 1157).

***o-Oxybenzaldiphenylhydrazin** $C_{19}H_{16}ON_2$ = $HO.C_6H_4.CH{:}N.N(C_6H_5)_2$ (*S. 759, Z. 16 v. u.*). Schmelzp.: 139° (L., v. Z., *B.* **32**, 3062).

Phenylhydrazon des o-Aldehydophenylkohlensäureäthylesters $C_{16}H_{16}O_3N_2$ = $C_6H_5.NH.N{:}HC.C_6H_4.O.CO_2.C_2H_5$. Gelbliche Nadeln aus Benzol-Ligroïn. Schmelzp.: 101° bis 102°. Leicht löslich, ausser in Wasser und Ligroïn (CAJAR, *B.* **31**, 2805).

Dijodsalicylaldehydphenylhydrazon $C_{13}H_{10}ON_2J_2$ = $C_6H_2J_2(OH).CH{:}N.NH.C_6H_5$. Gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 167,5°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig (SEIDEL, *J. pr.* [2] **59**, 118).

Phenylhydrazon des 3-Nitrosalicylaldehyds $C_{13}H_{11}O_3N_3$ = $(HO)^2(NO_2)^3C_6H_2.CH^1{:}N.NH.C_6H_5$. Dunkelrothe pleochroïtische Tafeln (aus Alkohol). Rhombisch (DEECKE). Schmelzp.: 138° (BI., *A.* **305**, 190).

O-Monoacetylderivat $C_{15}H_{13}O_4N_3$ = $(CH_3.CO.O)(NO_2)C_6H_2.CH{:}N.NH.C_6H_5$. Gelbliche pleochroïtische Nadeln (aus Alkohol). Monoklin (DEECKE). Schmelzp.: 150° (BI., *A.* **305**, 190).

Phenylhydrazon des 5-Nitrosalicylaldehyds $C_{13}H_{11}O_3N_3$ = $(HO)^2(NO_2)^5C_6H_3.CH^1{:}N.NH.C_6H_5$. Hellgelbe, stark fluorescirende Blättchen oder Prismen. Rhombisch (DEECKE). Schmelzp.: 194°. — Daneben bildet sich wahrscheinlich ein Stereoisomeres vom Schmelzp.: 165° (BI., *A.* **305**, 188).

O-Monoacetylderivat $C_{15}H_{13}O_4N_3$ = $(CH_3.CO.O)(NO_2)C_6H_3.CH{:}N.NH.C_6H_5$. Krystalle (aus verdünnter Essigsäure oder Alkohol). Schmelzp.: 165—166° (uncorr.). Der Wasserstoff der Imidgruppe ist durch Metall ersetzbar (BI., *A.* **305**, 188). — Ag. $C_{15}H_{12}O_4N_3$.

Phenylhydrazinsalz des 5-Sulfosalicylaldehydphenylhydrazons $C_{13}H_{12}O_4N_2S.C_6H_8N_2$ = $C_6H_3(OH)(CH{:}N.NH.C_6H_5)(SO_3H).C_6H_8N_2$. *B.* Aus Salicylaldehydsulfonsäure (Spl. Bd. III, S. 51), Phenylhydrazin und HCl (BLAU, *M.* **18**, 134). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol oder Wasser). Schmelzp.: 224—225°.

***m-Oxybenzaldehydphenylhydrazon, m-Oxybenzalphenylhydrazin** $C_{13}H_{12}ON_2$ = $HO.C_6H_4.CH(N_2H.C_6H_5)$ (*S. 760, Z. 29 v. u.*). Schmelzp.: 147° (corr.) (JOWETT, *Soc.* **77**, 710). Wird durch Hydroxylaminchlorhydrat in m-Oxybenzaldoxim (Spl. Bd. III, S. 59) verwandelt (F., *M.* **23**, 912).

2,4,6-Trichlor-3-Oxybenzaldehydphenylhydrazon $C_{13}H_9ON_2Cl_3$ = $HO.C_6HCl_3.CH{:}N.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Trichlor-m-Oxybenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 58) und etwas mehr als der berechneten Menge Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung (BI., KAMMANN, *A.* **321**, 34) — Gelbbräunliche Nadeln. Schmelzp.: 59—60°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, sehr wenig in Benzol.

Tetrachlor-3-Oxybenzaldehydphenylhydrazon $C_{13}H_8ON_2Cl_4$ = $C_6Cl_4(OH).CH{:}N.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Tetrachlor-m-Oxybenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 58) und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (BI., K., *B.* **34**, 4123). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 124° bis 125°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol und Ligroïn, löslich in Natronlauge mit gelber Farbe.

Tetrachlor-3-Aethoxybenzaldehydphenylhydrazon $C_{15}H_{12}ON_2Cl_4$ = $C_6Cl_4(OC_2H_5).CH{:}N.NH.C_6H_5$. *B.* Aus den Componenten (vgl. Spl. Bd. III, S. 58, Z. 18 v. o.) durch kurzes Erwärmen (BI., K., *B.* **34**, 4125). — Gelbliche Täfelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 111—112°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

O-Monoacetat des Tetrachlor-3-Oxybenzaldehydphenylhydrazons $C_{15}H_{10}O_2N_2Cl_4$ = $CH_3.CO.O.C_6Cl_4.CH{:}N.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Acetyl-Tetrachlor-m-oxybenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 58) und Phenylhydrazin bei 50—60° (BI., K., *B.* **34**, 4123). — Gelbe tafelförmige Krystalle. Schmelzp.: 188—189°. Leicht löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Alkohol.

O,N-Diacetylderivat $C_{17}H_{12}O_3N_2Cl_4$ = $CH_3.CO.O.C_6Cl_4.CH{:}N.N(CO.CH_3).C_6H_5$. *B.* Aus der Monoacetylverbindung (s. o.) und Essigsäureanhydrid (BI., K., *B.* **34**, 4124). — Hellbräunliche Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 148°. Schwer löslich in Ligroïn, sonst leicht löslich.

2,4,6-Tribrom-3-Oxybenzaldehydphenylhydrazon (vgl. Spl. Bd. III, S. 58) $C_{13}H_9ON_2Br_3$ = $HO.C_6HBr_3.CH{:}N.NH.C_6H_5$. Gelblich bräunliche Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 129°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Chloroform und Ligroïn (BI., K., *A.* **321**, 35).

Diacetylderivat $C_{17}H_{13}O_3N_2Br_3 = CH_3.CO.O.C_6HBr_3.CH:N.N(CO.CH_3).C_6H_5$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von 2 g Tribrom-3 Oxybenzaldehydphenylhydrazon (s. o.) mit 10 g Essigsäureanhydrid (Bi., K., *A.* **321**, 36). — Schwach gelbliche Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 107—110°.

***p-Oxybenzalphenylhydrazin** (vgl. Spl. Bd. III, S. 59) $C_{13}H_{12}ON_2 = HO.C_6H_4.CH:N.NH.C_6H_5$ (*S. 760, Z. 12 v. u.*). Zerfällt beim Destilliren unter Abspaltung von Anilin und Auftreten von Isonitrilgeruch (Anselmino, *B.* **36**, 582). Wird beim Durchleiten von Luft durch die alkalische, verdünnte alkoholische Lösung zersetzt, ohne dass Osazonbildung constatirt werden kann (Biltz, Amme, *A.* **321**, 5). Ist gegen Hydroxylaminchlorhydrat beständig (Fulda, *M.* **23**, 912).

Dianisaldiphenylhydrotetrazon $C_{28}H_{26}O_2N_4$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1307 u. Spl. dazu.*

Dehydroanisalphenylhydrazon $C_{28}H_{26}O_2N_4$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1307 u. Spl. dazu.*

Anisaldehydphenylhydrazon-p-Sulfonsäurehydrat $C_{14}H_{16}O_5N_2S = CH_3.O.C_6H_4.CH(OH).NH.NH.C_6H_4.SO_3H$. *B.* Aus Phenylhydrazin-p-Sulfonsäure (S. 475) in heisser wässeriger Lösung und Anisaldehyd (Spl. Bd. III, S. 59) (B., Maué, Sieden, *B.* **35**, 2006). — Gelbe Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 155—165° (unter Zersetzung). Schwer löslich in kaltem Wasser. Durch Kochen mit Wasser erfolgt Spaltung. — $Na.C_{14}H_{15}O_5N_2S$. Weisse Blättchen mit 3 Mol. Wasser, das im Vacuum über H_2SO_4 entweicht.

Anisaldehydmethylphenylhydrazon $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3.O.C_6H_4.CH:N.N(CH_3).C_6H_5$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 113,5—114° (corr.). Leicht löslich in Benzol und Eisessig, ziemlich löslich in Alkohol und Aether (Bamberger, Pemsel, *B.* **36**, 363). Bei der Einwirkung von Isoamylnitrit entsteht Methoxyphenylnitroformaldehyd-Methylphenylhydrazon (S. 494) und eine in einem Benzolkern nitrirte isomere Verbindung (s. u.) (Ba., P.).

Polymeres Anisaldehydmethylphenylhydrazon $(C_{15}H_{16}ON_2)_x$. *B.* Bei der Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig auf p-Methoxyphenylnitroformaldehyd-Methylphenylhydrazon (S. 494), neben anderen Verbindungen (Ba., P., *B.* **36**, 369). — Lehmgelbe Flocken. Schmelzp.: 106,5—108,5°. Weder in Säuren noch Alkalien löslich.

x-Nitroderivat des Anisaldehydmethylphenylhydrazons $C_{15}H_{15}O_3N_3$. *B.* Entsteht bei der Einwirkung von Isoamylnitrit auf Anisaldehydmethylphenylhydrazon (s. o.) neben p-Methoxyphenylnitroformaldehyd-Methylphenylhydrazon (Ba., P., *B.* **36**, 372). — Goldgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 159—159,5°. Leicht löslich in Aceton, Benzol und Eisessig, schwer in Aether und Alkohol.

3-Brom-4-oxybenzaldehyd-Phenylhydrazon $C_{13}H_{11}ON_2Br = HO.C_6H_3Br.CH:N.NH.C_6H_5$. *B.* Aus 6 g 3-Brom-4-Oxybenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 60), 5,1 g Phenylhydrazin, 6,6 g Alkohol und 3,2 g Wasser durch 2-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade (Bi., Amme, *A.* **321**, 21). — Prismen. Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Aether, Eisessig und Essigsäureanhydrid, unlöslich in Ligroïn und Wasser. Liefert beim Einleiten von Luft in die alkalische, verdünnte alkoholische Lösung bei Zimmertemperatur sowohl, wie bei —6° Dibromdioxybenzil-β-Osazon (S. 518).

3,5-Dibrom-4-oxybenzaldehyd-Phenylhydrazon $C_{13}H_{10}ON_2Br_2 = HO.C_6H_2Br_2.CH:N.NH.C_6H_5$. *B.* Aus 12 g 3-Dibromoxybenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 83), gelöst in 50 g Alkohol, und 5 g Phenylhydrazin, gelöst in 5 g Alkohol (Bi., Amme, *A.* **321**, 6). — Nädelchen. Schmelzp.: 153—154°. Löslich in Aether, Benzol und Eisessig, sehr wenig löslich in Ligroïn, unlöslich in Wasser. Liefert beim Durchleiten von Luft durch die alkalische, verdünnte alkoholische Lösung bei Zimmertemperatur Tetrabromdioxybenzil-β-Osazon, bei —6° bis —10° Tetrabromdioxybenzil-α-Osazon (S. 513), während gleichzeitig eine äquivalente Menge H_2O_2 entsteht (Bi., *B.* **33**, 2295).

3-Jodanisaldehydphenylhydrazon (vgl. Spl. Bd. III, S. 60) $C_{14}H_{13}ON_2J = C_6H_3J^3(O^4.CH_3).CH^1:N.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Zusammengiessen der Lösungen beider Componenten in 50%iger Essigsäure (Seidel, *J. pr.* [2] **59**, 144). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt: 106,5—107°.

***3,5-Dijod-4-oxybenzaldehyd-Phenylhydrazon** $C_{13}H_{10}ON_2J_2 = HO.C_6H_2J_2.CH:N.NH.C_6H_5$ (*S. 761*). *B.* Aus 3 g 3,5-Dijod-4-Oxybenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 60), 1,5 g Phenylhydrazin und 10 g Eisessig durch 2-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade (Bi., Amme, *A.* **321**, 16). — Bräunliche Blättchen. Schmelzp.: 157° (Bi., A.); 159° (Se., *J. pr.* [2] **57**, 205). Löslich in Eisessig und Benzol, schwerer löslich in Aether, unlöslich in Ligroïn und Wasser. Liefert beim Durchleiten von Luft durch die alkalische, verdünnte alkoholische Lösung bei Zimmertemperatur Tetrajoddioxybenzil-β-Osazon, bei —5° Tetrajoddioxybenzil-α-Osazon (S. 513).

p-Methoxyphenylnitrosoformaldehyd-Phenylhydrazon $C_{14}H_{13}O_2N_3 = CH_3.O.C_6H_4.C(NO):N.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Anisaldehydphenylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 760) und Isoamylnitrit bei Abwesenheit von Alkalien (Ba., P., *B.* **36**, 68). — Goldgelbe Nadeln. Zersetzungspunkt: 72° (corr.) (bei sehr raschem Erhitzen). Sehr leicht löslich in Benzol, Aether, Chloroform und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol und Petroleumäther. Beim Einleiten

von salpetriger Säure in die siedende ätherische Suspension wird Methoxyphenylnitroformaldehyd-Phenylhydrazon (s. u.) gebildet. Beim Kochen mit Alkohol wird Stickoxyd und Stickstoff entwickelt. Natriumäthylat oder Pyridin bewirken Umlagerung zu Benzolazoanisaldoxim (Spl. zu Bd. IV, S. 1476).

p-Methoxyphenylnitroformaldehyd-Phenylhydrazon $C_{14}H_{13}O_{3}N_{3}$ = $CH_3O.C_6H_4.C(NO_2):N.NH.C_6H_5$. *B.* Aus der alkalischen Lösung von p-Methoxyphenylnitromethan und Diazobenzol in Gegenwart überschüssiger Essigsäure (Ba., Schultz, *B.* **34**, 2027). Beim Einleiten von salpetriger Säure in die siedende ätherische Suspension von p-Methoxyphenylnitrosoformaldehyd-Phenylhydrazon (s. o.) (Ba., P., *B.* **36**, 71). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 113,5—114° (corr.) (rasch erhitzt). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, heissem Ligroïn und heissem Alkohol, schwer in Petroleumäther.

p-Methoxyphenylnitroformaldehyd-Methylphenylhydrazon $C_{15}H_{15}O_{3}N_{3}$ = $CH_3.O.C_6H_4.C(NO_2):N.N(CH_3).C_6H_5$. *B.* Aus Anisaldehydmethylphenylhydrazon (S. 493) und Isoamylnitrit, neben einer isomeren Verbindung (Ba., P., *B.* **36**, 363). — Orangegelbe Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 104,7—105,2° (corr.) (unter Zersetzung). Leicht löslich in Benzol, Aceton, heissem Alkohol, heissem Aether und heissem Ligroïn. In conc. Schwefelsäure braunroth löslich. Wird durch kochenden Alkohol in a-Methyl-b-Anisoylphenylhydrazin (S. 455) übergeführt. Zinkstaub und Eisessig erzeugt Anissäurenitril (Spl. Bd. II, S. 908 bis 909), Methoxybenzylamin (Hptw. Bd. II, S. 754, Z 6 v. o.), Methylanilin, NH_3 und ein Polymeres des Anisaldehydmethylphenylhydrazons (S. 493). Natriummethylat erzeugt 3,6-Bismethoxyphenyl-1,2-Diphenyl-Isodihydrotetrazin (Spl. zu Bd. IV, S. 1290). Bei der Einwirkung von rauchender Salzsäure entsteht eine Verbindung $C_{30}H_{30}O_{6}N_{6}$ (Blättchen aus Chloroform, Schmelzp.: 219—220°, schwer löslich in Alkohol).

***3-Nitro-4-oxybenzaldehyd-Phenylhydrazon** $C_{13}H_{11}O_{3}N_{3}$ = $HO.C_6H_3(NO_2).CH:N.NH.C_6H_5$ (*S. 761, Z. 10 v. o.*). *B.* Aus 4,8 g 3-Nitro-4-Oxybenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 60) und 3,5 g Phenylhydrazin, gelöst in 24 g Eisessig (Bl., Ambk, *A.* **321**, 25). — Braunroth glänzende Nadeln. Sintert bei etwa 165° und schmilzt bei 175°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether, unlöslich in Ligroïn. Liefert beim Durchleiten von Luft durch die alkalische, verdünnte, alkoholische Lösung bei Zimmertemperatur drei Dinitrodioxybenzilosazone (vom Schmelzp.: 211°, 180° und 245°; vgl. S. 513—514).

Phenylhydrazon des 1-Methyl-3-Methylalphenols(4), p-Homosalicylaldehydphenylhydrazon (vgl. Spl. Bd. III, S. 63) $C_{14}H_{14}ON_{2}$ = $(CH_3)^1(OH)^4C_6H_3(CH:N.NH.C_6H_5)^3$. Strohgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 149° (Anselmino, *B.* **35**, 4104).

p-Homosalicylaldehyd-p-Bromphenylhydrazon $C_{14}H_{13}ON_{2}Br$ = $(CH_3)^1(OH)^4C_6H_3(CH:N.NH.C_6H_4Br)^3$. Schwefelgelbe Blättchen aus Alkohol. Schmilzt bei 181° unter Zersetzung (A., *B.* **35**, 4105).

N-Acetyl-p-Homosalicylaldehydphenylhydrazon $C_{16}H_{16}O_{2}N_{2}$ = $(CH_3)^1(OH)^4C_6H_3[CH:N.N(CO.CH_3).C_6H_5]^3$. *B.* Durch Kochen der Diacetylverbindung (s. u.) mit alkoholischem Kali (A., *B.* **35**, 4106). — Nädelchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 126°. Die alkoholisch-alkalische Lösung zeigt starke Fluorescenz.

Diacetyl-p-Homosalicylaldehydphenylhydrazon $C_{18}H_{18}O_{3}N_{2}$ = $(CH_3)^1(CH_3.CO.O)^4C_6H_3[CH:N.N(CO.CH_3).C_6H_5]^3$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen des Phenylhydrazons (s. o.) mit Acetanhydrid (A., *B.* **35**, 4106). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 149°.

N-Benzoyl-p-Homosalicylaldehydphenylhydrazon $C_{21}H_{18}O_{2}N_{2}$ = $(CH_3)^1(OH)^4C_6H_3[CH:N.N(CO.C_6H_5).C_6H_5]^3$. *B.* Durch Verseifen der Dibenzoylverbindung (s. u.) (A., *B.* **35**, 4107). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 155°.

O-Benzoyl-p-Homosalicylaldehydphenylhydrazon $C_{21}H_{18}O_{2}N_{2}$ = $(CH_3)^1(C_6H_5.CO.O)^4C_6H_3(CH:N.NH.C_6H_5)^3$. *B.* Aus dem Phenylhydrazon (s. o.) und Benzoylchlorid in Pyridin (A., *B.* **35**, 4107). — Goldgelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 161°.

N-Acetyl-O-Benzoyl-p-Homosalicylaldehydphenylhydrazon $C_{23}H_{20}O_{3}N_{2}$ = $(CH_3)^1(C_6H_5.CO.O)^4C_6H_3[CH:N.N(CO.CH_3).C_6H_5]^3$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen der O-Benzoylverbindung (s. o.) mit Acetanhydrid (A., *B.* **35**, 4107). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 140°. Beim Verseifen wird nur der Benzoylrest abgespalten.

Dibenzoyl-p-Homosalicylaldehydphenylhydrazon $C_{28}H_{22}O_{3}N_{2}$ = $(CH_3)^1(C_6H_5.CO.O)^4C_6H_3[CH:N.N(CO.C_6H_5).C_6H_5]^3$. *B.* Durch Erwärmen des Phenylhydrazons (s. o.) mit Benzoylchlorid und längeres Kochen des beim Eindunsten der Lösung hinterbleibenden veilchenblauen Syrups mit Methylalkohol + Thierkohle (A., *B.* **35**, 4107). — Nädelchen. Schmelzp.: 164°. Bei der Verseifung wird nur die O-Benzoylgruppe abgespalten.

Phenylhydrazon des 1-Methyl-2-Methylalphenols(5) (vgl. Spl. Bd. III, S. 64) $C_{14}H_{14}ON_{2}$ = $(CH_3)^1(OH)^5C_6H_3(CH:N.NH.C_6H_5)^2$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 88° unter Zersetzung (A., *B.* **35**, 4105).

***Phenylhydrazon des 1-Methyl-3-Methylalphenols(2)** (vgl. Hptw. Bd. III, S. 89, Z. 6 v. o.) $C_{14}H_{14}ON_{2}$ = $(CH_3)^1(OH)^2C_6H_3(CH:N.NH.C_6H_5)^3$ (*S. 761, Z. 15 v. o.*). Platten aus Ligroïn. Schmelzp.: 97° (A., *B.* **35**, 4104).

p-Bromphenylhydrazon $C_{14}H_{13}ON_2Br = (CH_3)^1(OH)^3C_6H_3(CH:N.NH.C_6H_4Br)^4$. Blättchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 108°. Bräunt sich an der Luft (A., *B.* **35**, 4105).

Phenylhydrazon des 1-Methyl-3-Methylal-5-Bromphenols(2) (vgl. Spl. Bd. III, S. 65, Z. 13 v. o.) $C_{14}H_{13}ON_2Br = CH_3.C_6H_2Br(OH).CH:N.NH.C_6H_5$. Gelbliche Blätter. Schmelzp.: 137—138° (Borsche, Bolser, *B.* **34**, 2102).

***Phenylhydrazon des 1-Methyl-3-Methylalphenols(6)** (vgl. Spl. Bd. III, S. 65) $C_{14}H_{14}ON_2 = (CH_3)^1(OH)^6C_6H_3(CH:N.NH.C_6H_5)^3$ (*S. 761, Z. 18 v. o.*). Krystallkrusten (aus wenig Xylol). Zersetzt sich bei 147° (A., *B.* **35**, 4105).

Phenylhydrazon des 1-Methyl-4-Methylalphenols(3), m-Homosalicylaldehyd-Phenylhydrazon $C_{14}H_{14}ON_2 = (CH_3)^1(OH)^3C_6H_3(CH:N.NH.C_6H_5)^4$.

α-Verbindung. *B.* Aus m-Homosalicylaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 89) und Phenylhydrazin in Ligroïn. Nädelchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 136° (A., *B.* **35**, 4104).

β-Verbindung. *B.* Durch längeres Kochen der α-Verbindung (s. o.) mit Alkohol. Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 168° (A.).

Phenylhydrazon des 1,2-Dimethyl-5-Methylalphenols(4) $C_{15}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2^{1,2}(OH)^4C_6H_2(CH:N.NH.C_6H_5)^5$. Hellgelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 190° (Anselmino, *B.* **35**, 4104).

Phenylhydrazon des 1,3-Dimethyl-5-Methylalphenols(2), p-Oxymesitylenaldehyd-Phenylhydrazon $C_{15}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2^{1,3}(HO)^2C_6H_2(CH:N.NH.C_6H_5)^5$. *B.* Aus p-Oxymesitylenaldehyd (Spl. Bd. III, S. 66) und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (Thiele, Eichwede, *A.* **311**, 368). — Krystallinisches Pulver (aus Methylalkohol + Wasser). Schmelzp.: 143°.

O-Benzoylderivat $C_{22}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5.NH.N:CH.C_6H_2(CH_3)_2.O.CO.C_6H_5$. *B.* Aus p-Oxymesitylenaldehyd-Monobenzoat (Spl. Bd. III, S. 66) und Phenylhydrazin in Eisessig (Th., E., *A.* **311**, 368). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 184°.

Phenylhydrazon des 1,3-Dimethyl-5-Methylalphenols(4), o-Oxymesitylenaldehyd-Phenylhydrazon (vgl. Spl. Bd. III, S. 67) $C_{15}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2^{1,3}(OH)^4C_6H_2(CH:N.NH.C_6H_5)^5$. Linsenförmige Aggregate aus Ligroïn. Schmelzp.: 105° (A., *B.* **35**, 4104).

Phenylhydrazon des 1,4-Dimethyl-2-Methylalphenols(5) (vgl. Spl. Bd. III, S. 67, Z. 11 v. o.) $C_{15}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2^{1,4}(OH)^5C_6H_2(CH:N.NH.C_6H_5)^2$. Schmelzp.: 164° (unter Zersetzung) (A., *B.* **35**, 4105).

Phenylhydrazon des 1,4-Dimethyl-2-Methylalphenols(3) $C_{15}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2^{1,4}(OH)^3C_6H_2(CH:N.NH.C_6H_5)^2$. Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 148° (A., *B.* **35**, 4104).

Phenylhydrazon des 1,2,4-Trimethyl-6-Methylalphenols(5) (vgl. Hptw. Bd. III, S. 90) $C_{16}H_{18}ON_2 = (CH_3)_3(OH)C_6H(CH:N.NH.C_6H_5)$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 144° (Anselmino, *B.* **35**, 4104).

***Phenylhydrazone des Phenylglyoxals** $C_{14}H_{12}ON_2$ (*S. 761*). b) **Hydrazon** $C_6H_5.CO.CH:N.NH.C_6H_5$ *s.* **Benzolazoacetophenon**, *Hptw. Bd. IV, S. 1478 u. Spl. dazu.*

p-Methoxyzimmtaldehyd-Phenylhydrazon $C_{16}H_{16}ON_2 = CH_3.O.C_6H_4.CH:CH.CH:N.NH.C_6H_5$. Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 136—137° (Scholtz, Wiedemann, *B.* **36**, 853).

***p-Tolylglyoxal-Bisphenylhydrazon** $C_{21}H_{20}N_4 = CH_3.C_6H_4.C(:N.NH.C_6H_5).CH:N.NH.C_6H_5$ (*S. 762, Z. 11 v. o.*). *B.* Aus dem $4^1,4^2$-Dichlorderivat des 1-Methyl-4-Vinylbenzols (Spl. Bd. II, S. 87) und der sechsfachen Menge Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (Kunckell, Vossen, *B.* **35**, 2298). — Schmelzp.: 146°. Reducirt Fehling'sche Lösung nicht. — $C_{21}H_{21}N_4Cl$. Entsteht durch Einleiten von HCl in die ätherische Lösung als rother Niederschlag. Schmelzp.: 155°. Zerfällt beim Kochen mit Alkohol.

p-Tolylglyoxal-Bis-methylphenylhydrazon(?) $C_{23}H_{24}N_4 = CH_3.C_6H_4.C[:N.N(CH_3).C_6H_5].CH:N.N(CH_3).C_6H_5$(?). *B.* Aus dem $4^1,4^2$-Dichlorderivat des 1-Methyl-4-Vinylbenzols (Spl. Bd. II, S. 87) und der sechsfachen Menge a,a-Methylphenylhydrazin (S. 422) bei 230° (K., V., *B.* **35**, 2294). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 208°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Die ätherische Lösung färbt sich durch Einleiten von HCl roth.

Phenylhydrazon des 1-Methylalnaphtols(2) (vgl. Spl. Bd. III, S. 69) $C_{17}H_{14}ON_2 = HO.C_{10}H_6.CH:N.NH.C_6H_5$. Goldgelbe Blätter aus Eisessig. Schmilzt bei 205° nach vorhergehender Bräunung (Gattermann, v. Horlacher, *B.* **32**, 286). Schmelzp.: 195° (Fosse, *Bl.* [3] **25**, 375). Schwer löslich in Alkohol, löslich in Benzol.

Methyläther $C_{18}H_{16}ON_2 = CH_3.O.C_{10}H_6.CH:N.NH.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 265°. Sehr wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (Rousset, *Bl.* [3] **17**, 810)

Phenylhydrazon des 1-Methylalnaphtols(4) (vgl. Spl. Bd. III, S. 70) $C_{17}H_{14}ON_2 = HO.C_{10}H_6.CH:N.NH.C_6H_5$. Gelbliche Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 119,5°. Leicht zersetzlich (G., v. H., *B.* **32**, 285).

Methyläther $C_{18}H_{16}ON_2 = CH_3.O.C_{10}H_6.CH:N.NH.C_6H_5$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 185° (R., *Bl.* [3] **17**, 307).

c) **Derivate der Aldehyde mit drei und mehr Atomen Sauerstoff* (*S. 762—764*).

***rac. Glycerinaldehydphenylosazon, Propanol(3)-on(2)-al(1)-Bisphenylhydrazon, Phenylglycerosazon** $C_{15}H_{16}ON_4 = (OH.CH_2)C(:N_2H.C_6H_5).CH:N_2H.C_6H_5$ (*S. 762*). *B.* Aus Dioxyaceton-Oxim (Spl. Bd. I, S. 101) und Phenylhydrazin (Piloty, Ruff, *B.* **30**, 1662). Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dioxyaceton (Spl. Bd. I, S. 100) in verdünnter essigsaurer Lösung (P., *B.* **30**, 3165). Aus Glycerinaldehyddiäthylacetal (Spl. Bd. I, S. 488) und essigsaurem Phenylhydrazin (Wohl, *B.* **31**, 1800).

rac. Glycerinaldehyd-p-Bromphenylosazon $C_{15}H_{14}ON_4Br_2 = HO.CH_2.C(:N.NH.C_6H_4Br).CH:N.NH.C_6H_4Br$. Schmelzp.: 168° (W., Neuberg, *B.* **33**, 3101).

rac. Glycerinaldehydmethylphenylhydrazon $C_{10}H_{14}O_2N_2 = HO.CH_2.CH(OH).CH:N.N(CH_3).C_6H_5$. *B.* Durch 2-stdg. Erwärmen von rac. Glycerinaldehyd (Spl. Bd. I, S. 487) mit a,a-Methylphenylhydrazin (S. 422) in Alkohol auf 50—60° (W., N., *B.* **33**, 3100). — Plättchen oder Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmilzt bei 120°. Zersetzt sich gegen 220° (unter Gasentwickelung). Fast unlöslich in Ligroïn und kaltem Wasser, etwas löslich in kalten Alkoholen und Aether, leicht in heissem Wasser, CS_2 und Benzol, sehr leicht in heissem Pyridin.

Glycerinaldehydmethylphenylosazon $C_{17}H_{20}ON_4 = HO.CH_2.C[:N.N(CH_3)(C_6H_5)].CH:N.N(CH_3).C_6H_5$. *B.* Aus Glycerose (Spl. Bd. I, S. 487) und a,a-Methylphenylhydrazin (S. 422) in essigsaurer, alkoholisch-wässeriger Lösung (N., *B.* **35**, 964). — Gelbliche Nadeln (aus 40%igem Alkohol). Schmelzp.: 127—130° (unter Gasentwickelung).

rac. Glycerinaldehyddiphenylhydrazon $C_{15}H_{16}O_2N_2 = HO.CH_2.CH(OH).CH:N.N(C_6H_5)_2$. Schmelzp.: 133° (W., N., *B.* **33**, 3101).

Methylglycerinaldehydphenylosazon $C_{16}H_{18}ON_4 = CH_3.CH(OH).C(:N.NH.C_6H_5).CH:N.NH.C_6H_5$. *B.* Durch dreitägige Einwirkung von 9 g Phenylhydrazin auf eine Lösung von 3 g Methylglycerinaldehyd in der dreifachen Menge Wasser + 9 ccm Essigsäure bei 37° (Wolf, Frank, *B.* **35**, 1908). — Hellgelbes Krystallpulver aus Benzol. Schmelzp.: 171,5° (corr.). Zersetzt sich bei 198°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Benzol, kaum löslich in Petroleumäther.

***Protokatechualdehydphenylhydrazon** (vgl. Spl. Bd. III, S. 72) $C_{13}H_{12}O_2N_2 = (HO)_2C_6H_3.CH:N.NH.C_6H_5$ (*S. 763*). a) **α-Derivat* (*S. 763*). Wird durch Hydroxylaminchlorhydrat in Protokatechualdoxim (Spl. Bd. III, S. 77) verwandelt (Fulda, *M.* **23**, 912).

***Vanillinphenylhydrazon** (vgl. Spl. Bd. III, S. 72) $C_{14}H_{14}O_2N_2 = HO.C_6H_3(O.CH_3).CH:N.NH.C_6H_5$ (*S. 763*). Wird durch Hydroxylaminchlorhydrat in Vanillinaldoxim (Hptw. Bd. III, S. 104) verwandelt (F., *M.* **23**, 913).

Vanillin-p-Bromphenylhydrazon $C_{14}H_{13}O_2N_2Br = HO.C_6H_3(O.CH_3).CH:N.NH.C_6H_4Br$. *B.* Aus Vanillin (Spl. Bd. III, S. 72) und p-Bromphenylhydrazin (S. 422) in heisser wässeriger Lösung (Hanuš, *C.* **1900** II, 692). Beim Zufügen einer heissen Lösung von (12,5 g) p-Bromphenylhydrazin in (15 g) Alkohol zu einer heissen Lösung von (10 g) Vanillin in (15 g) Alkohol (Biltz, Sieden, *A.* **324**, 319). — Gelbe rhombische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 145° (B., S.); 145,5° (H.). Unlöslich in Petroleumäther, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Xylol. Färbt sich beim Aufbewahren bräunlich. Liefert bei der Oxydation mit Luftsauerstoff in alkoholisch-alkalischer Lösung Vanillil-p-Bromosazon (S. 514).

Vanillin-p-Nitrophenylhydrazon $C_{14}H_{13}O_4N_3 = HO.C_6H_3(O.CH_3).CH:N.NH.C_6H_4.NO_2$. Rothe sechseckige Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 227°. Reichlich löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, sehr wenig in Wasser (B., S., *A.* **324**, 323). Liefert beim Oxydiren mit Luftsauerstoff in alkoholisch-alkalischer Lösung Vanillil-p-Nitroosazon (S. 514).

Phenylhydrazon des 2-Nitrovanillins (vgl. Spl. Bd. III, S. 73—74) $C_{14}H_{13}O_4N_3 = (HO)^4(CH_3.O)^3(O_2N)^2C_6H_2.CH:N.NH.C_6H_5$. Ziegelrothe Prismen aus Essigsäure. Schmelzpunkt: 161—162° (Pschorr, Sumuleanu, *B.* **32**, 3409).

Phenylhydrazon des 2-Nitro-3-Oxy-4-Methoxybenzaldehyds (2-Nitroisovanillins) $C_{14}H_{13}O_4N_3 = (CH_3.O)^4(HO)^3(NO_2)^2C_6H_2.CH:N.NH.C_6H_5$. Dunkelviolette Nadelbüschel aus Eisessig. Schmelzp.: 157—158° (corr.) (P., Stöhrer, *B.* **35**, 4396).

Phenylhydrazon des 5-Nitro-3-Oxy-4-Methoxybenzaldehyds $C_{14}H_{13}O_4N_3 = (CH_3.O)^4(HO)^3(NO_2)^5C_6H_2.CH:N.NH.C_6H_5$. Gelbrothe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 170° (corr.) (P., St., *B.* **35**, 4398).

Phenylhydrazon des 6-Nitro-3-Oxy-4-Methoxybenzaldehyds $C_{14}H_{13}O_4N_3 = (CH_3.O)^4(HO)^3(NO_2)^6C_6H_2.CH:N.NH.C_6H_5$. Dunkelrothe Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 200—201° (corr.) (P., St., *B.* **35**, 4396).

Phenylhydrazon des 2,6-Dinitro-3-Oxy-4-Methoxybenzaldehyds $C_{14}H_{12}O_6N_4$ = $(CH_3.O)^4(HO)^3(NO_2)_2^{2,6}C_6H.CH:N.NH.C_6H_5$. Dunkelrothe Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 185° (corr.) (P., St., *B.* **35**, 4394).

Phenylhydrazon des 2-Nitroveratrumaldehyds (vgl. Spl. Bd. III, S. 74) $C_{15}H_{15}O_4N_3$ = $(CH_3.O)_2^{3,4}(O_2N)^2C_6H_2.CH:N.NH.C_6H_5$. Safrangelbe Tafeln aus Eisessig. Schmelzp.: 194° (corr.) (P., Su., *B.* **32**, 3409).

Phenylhydrazon des 5-Nitroveratrumaldehyds $C_{15}H_{15}O_4N_3$ = $(CH_3.O)_2^{3,4}(NO_2)^5C_6H_2.CH:N.NH.C_6H_5$. Gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 108–110° (P., St., *B.* **35**, 4399).

Phenylhydrazon des 6-Nitroveratrumaldehyds (vgl. Spl. Bd. III, S. 74) $C_{15}H_{15}O_4N_3$ = $(CH_3.O)_2(NO_2)C_6H_2.CH:N.NH.C_6H_5$. Rothbraune, meist vierseitige Plättchen. Schmelzpunkt: 216–218° (corr.) (P., Su., *B.* **32**, 3412).

***Piperonalphenylhydrazon** $C_{14}H_{12}O_2N_2$ = $CH_2:O_2:C_6H_3.CH:N.NH.C_6H_5$ (*S. 764*). *B.* Durch Einwirkung von freiem Phenylhydrazin auf eine conc. alkoholische Lösung von Piperonal (Spl. Bd. III, S. 75) (Minunni, Angelico, *G.* **29** II, 425). — Liefert bei der Oxydation mit HgO oder mit Isoamylnitrit das Dipiperonaldiphenylhydrotetrazon (s. u.). Ist gegen Hydroxylaminchlorhydrat beständig (F., *M.* **23**, 913).

Dipiperonaldiphenylhydrotetrazon $C_{28}H_{22}O_4N_4$ = $\begin{matrix} CH_2:O_2:C_6H_3.CH:N.N.C_6H_5 \\ \vert \\ CH_2:O_2:C_6H_3.CH:N.N.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus dem Piperonalphenylhydrazon (s. o.) durch Oxydation mittels gelben HgO bezw. mittels Isoamylnitrits in ätherischer Lösung (M., A., *G.* **29** II, 425). — Aus Benzol gelbe Krystalle. Schmelzp.: 148–149°, bei schnellerem Erhitzen 156–157° (unter geringer Zersetzung) Sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Chloroform. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit Violettfärbung. Beim langsamen Erhitzen über seinen Schmelzpunkt verwandelt es sich in das isomere Dehydropiperonalphenylhydrazon (s. u.), beim Erwärmen mit Benzoylchlorid auf 80–85° in das isomere Piperil-β-Osazon (S. 515).

Dehydropiperonalphenylhydrazon $C_{28}H_{22}O_4N_4$ = $\begin{matrix} CH_2:O_2:C_6H_3.CH:N.N.C_6H_5 \\ \vert \\ C_6H_5.NH.N:C.C_6H_3:O_2:CH_2 \end{matrix}$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Dipiperonaldiphenylhydrotetrazon (s. o.) auf die Schmelztemperatur (M., A., *G.* **29** II, 428). — Rothbraune Krystalle. Schmelzp.: 172–173° (unter geringer Zersetzung).

Aethylenätherprotokatechualdehyd-Phenylhydrazon (vgl. Spl. Bd. III, S. 75–76) $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5.NH.N:CH.C_6H_3<\begin{matrix} O.CH_2 \\ \vert \\ O.CH_2 \end{matrix}$. Schmelzp.: 107–108° (Moureu, *C. r.* **126**, 1426).

Phenylhydrazon des 2-Nitro-Acetvanillins (vgl. Spl. Bd. III, S. 76) $C_{16}H_{15}O_5N_3$ = $(CH_3.O)(CH_3.CO.O)(NO_2)C_6H_2.CH:N.NH.C_6H_5$. Rothbraune, meist sechseckige Blättchen. Schmelzp.: 154° (corr.). Leicht löslich (P., Su., *B.* **32**, 3408).

Phenylhydrazon des 5-Nitro-3-Acetoxy-4-Methoxybenzaldehyds (5-Nitro-Acetisovanillins) $C_{16}H_{15}O_5N_3 = (CH_3.O)^4(CH_3.CO.O)^3(NO_2)^5C_6H_2.CH:N.NH.C_6H_5$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 165° (corr.) (P., St., *B.* **35**, 4398).

Phenylhydrazon des 3-Benzoyloxy-4-Methoxybenzaldehyds, Phenylhydrazon des Benzoylisovanillins $C_{21}H_{18}O_3N_2$ = $C_6H_3(O.CO.C_6H_5)^3(O.CH_3)^4.CH:N.NH.C_6H_5$. Gelbe Prismen (aus viel Alkohol). Schmelzp.: 187° (corr.) (P., St., *B.* **35**, 4398).

Phenylhydrazon des 5-Nitro-3-Benzoyloxy-4-Methoxybenzaldehyds $C_{21}H_{17}O_5N_3$ = $(CH_3.O)^4(C_6H_5.CO.O)^3(NO_2)^5C_6H_2.CH:N.NH.C_6H_5$. Orangefarbene Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 205–206° (corr.) (P., St., *B.* **35**, 4399).

Phenylhydrazon des 1-Methylol-3-Methylalphenols(4) (vgl. Spl. Bd. III, S. 77 bis 78) $C_{14}H_{14}O_2N_2 = HO.C_6H_3(CH_2.OH).CH:N.NH.C_6H_5$. Krystallpulver (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 142° (Störmer, Behn, *B.* **34**, 2457).

Phenylglycerinaldehydphenylhydrazon (vgl. Spl. Bd. III, S. 78) $C_{15}H_{16}O_2N_2$ = $C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CH:N.NH.C_6H_5$. Prismen aus Alkohol. Bräunt sich gegen 166°, schmilzt bei 170,5° (corr.) und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur. Leicht löslich in heissem Alkohol, schwerer in Aether und Benzol (E. Fischer, Hoppa, *B.* **31**, 1996).

Bisphenylhydrazon des o-Oxybenzoylformaldehyds, o-Oxymandelsäurealdehydphenylosazon, o-Oxyphenylglyoxal-Bisphenylhydrazon $C_{20}H_{18}ON_4$ = $HO.C_6H_4.C(:N.NH.C_6H_5).CH:N.NH.C_6H_5$. *B.* Aus o-Oxymandelsäurealdehyd (Spl. Bd. III, S. 77) und überschüssigem Phenylhydrazinacetat in wässeriger Lösung beim Erhitzen (Störmer, *A.* **313**, 97). — Orangerothe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 197°.

S. 764, Z. 26 v. o. Die Structurformel muss lauten: „$CH_2:O_2:C_6H_3.CH:CH.CH:N_2H.C_6H_5$".

2,5-Dimethyl-4-oxyisophtalaldehyd-Bisphenylhydrazon $C_{22}H_{22}ON_4$ = $(CH_3)_2(OH)C_6H(CH:N.NH.C_6H_5)_2$. Dunkelgelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 209° (unter Zersetzung) (Anselmino, *B.* **35**, 4105).

S. 764, Z. 20—19 v. u. statt: „Benzoylphenylisotriazoxol $C_{15}H_{11}O_2N_3$ (s. Bd. III, S. 298, Z. 4 v. u.)“ lies: „Dibenzoylphenylosotriazonsuperoxyd (s. Bd. III, S. 298)“.
S. 764, Z. 13 v. u. statt: „265°“ lies: „65°“.

Pyrogallolaldehydphenylhydrazon (vgl. Spl. Bd. III, S. 80) $C_{13}H_{12}O_3N_2 = (HO)_3^{2.3.4}C_6H_2.CH:N.NH.C_6H_5$. Gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 161° (Gattermann, Köbner, B. 32, 288).

2.4.5-Trioxybenzaldehydphenylhydrazon (vgl. Spl. Bd. III, S. 80) $C_{13}H_{12}O_3N_2 = (HO)_3^{2.4.5}C_6H_2.CH:N.NH.C_6H_5$. Gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 200° (G., K., B. 32, 288).

Resorcyldialdehyd-Bisphenylhydrazon s. *Hptw. Bd. IV, S. 764, Z. 24 v. u.*

3.4-Dioxyphenylglyoxal-Bisphenylhydrazon $C_{20}H_{18}O_2N_4 = (OH)_2C_6H_3.C(:N.NH.C_6H_5).CH:N.NH.C_6H_5$. *B.* Durch 1/4-stdg. Kochen von Dichloraceto-Brenzkatechin (Spl. Bd. III, S. 109) mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (Bruns, *B.* **34**, 93). — Gelbe Nadeln aus Essigsäure. Schmelzp.: 153°. Leicht löslich in Alkoholen und Aether. Zersetzt sich an der Luft allmählich unter Grünfärbung.

Derivat des Hexanol(3)-trion(2,4,5)-als(1) s. *Hptw. Bd. IV, S. 768, Z. 22 v. u.*

2.3.4-Trioxyphenylglyoxal-Bisphenylhydrazon $C_{20}H_{18}O_3N_4 = (HO)_3C_6H_2.C(:N.NH.C_6H_5).CH:N.NH.C_6H_5$. *B.* Aus 1¹,2¹-Dichlorgallacetophenon (Spl. Bd. III, S. 109) und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (Bruns, *B.* **34**, 95). — Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 235°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Bisphenylhydrazon des m-Nitrobenzaldivanillins (vgl. Spl. Bd. III, S. 82) $C_{35}H_{31}O_6N_5 = NO_2.C_6H_4.CH[C_6H_3(OH)(O.CH_3).CH.N.NH.C_6H_5]_2$. Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 226° (corr.) (unter Zersetzung) (Rogow, *B.* **35**, 1964).

d) *Derivate der Furanreihe (S. 764—765).

***Furfurolphenylhydrazon** (vgl. Spl. Bd. III, S. 517) $C_{11}H_{10}ON_2 = C_4H_3O.CH:N.NH.C_6H_5$ (*S. 764*). Wird durch Hydroxylaminchlorhydrat in Furfuraldoxim (Hptw. Bd. III, S. 725) verwandelt (Fulda, *M.* **23**, 913).

Difurfuraldiphenylhydrotetrazon $C_{22}H_{18}O_2N_4 = \begin{matrix} C_4H_3O.CH:N.N.C_6H_5 \\ C_4H_3O.CH:N.N.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Neben der Dehydroverbindung (s. u.) aus Furfurolphenylhydrazon (s. o.) durch Oxydation mit Isoamylnitrit (Minunni, *G.* **27** II, 232, 261). — Gelbes krystallinisches Pulver (aus siedendem Benzol). Schmelzp.: 135—136°. Sehr wenig löslich in Aether und Eisessig.

Dehydrofurfuralphenylhydrazon $C_{22}H_{18}O_2N_4 = \begin{matrix} C_4H_3O.CH:N.N.C_6H_5 \\ C_6H_5.NH.N:C.C_4H_3O \end{matrix}$. *B.* Neben dem Hydrotetrazon (s. o.) durch Oxydation des Furfurolphenylhydrazons mit Isoamylnitrit (M., *G.* **27** II, 232, 261). — Nadeln aus Alkohol-Benzol. Schmelzp.: 156—161°. Leicht löslich in Aether, schwer in Eisessig und Alkohol, sehr leicht in Chloroform.

Furfurol-p-Nitrophenylhydrazon $C_{11}H_9O_3N_3 = C_4H_3O.CH:N.NH.C_6H_4.NO_2$. *B.* Beim Mischen wässeriger Furfurollösung mit der Lösung von p-Nitrophenylhydrazin (S. 422) in verdünnter Salzsäure (Feist, *B.* **33**, 2098). — Hellrother Niederschlag. Schmelzp.: 127°.

symm. Methylfurfurol-p-Nitrophenylhydrazon (vgl. Spl. Bd. III, S. 519) $C_{12}H_{11}O_3N_3 = CH_3.C_4H_2O.CH:N.NH.C_6H_4.NO_2$. Scharlachrother Niederschlag bezw. rubinrothes Pulver (aus sehr verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 130° (Feist, *B.* **33**, 2098).

Derivate des Oxyfurfurols und Aethylendifurfurols s. *S. 517*.

*Derivate der Ketone (S. 765—789).

Untersuchungen über die *Reactionsgeschwindigkeit* zwischen Phenylhydrazin und Ketonen: Petrenko-Kritschenko, Jeltschaninow, Konschin, *Ж.* **35**, 146, 404; *C.* **1903** I, 1129; II, 491). Die cyclischen Ketone zeigen im Allgemeinen eine grössere Reactionsfähigkeit als die entsprechenden Ketone mit offener Kette.

Die Phenylhydrazinderivate gewisser Ketone (z. B. diejenigen des Acetons, Acetophenons) werden leicht an der Luft zu theerigen unbeständigen Producten oxydirt, welche krystallisirbare Perbromide liefern, aus denen durch Reduction das ursprüngliche Hydrazon regenerirt wird. Die Phenylhydrazinderivate anderer Ketoverbindungen (z. B. des Brenztraubensäureesters oder Acetessigesters) sind unter den gleichen Bedingungen beständig.

Die oxydirbaren Hydrazone reagiren mit Benzoylchlorid, indem sie entweder unkrystallisirbare Körper, aus denen durch verdünnte Säuren Dibenzoylphenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 669) erhalten wird, oder beständige Dibenzoylderivate liefern. Die nicht oxydirbaren Hydrazone werden von Benzoylchlorid entweder nicht angegriffen oder in Monobenzoylderivate bezw. Monobenzoylphenylhydrazin übergeführt (Freer, *Am.* **21**, 14). Nach Freer sind die oxydirbaren Hydrazone Hydrazokörper $R.C(NH.NH.C_6H_5):CH.R_1$, die nichtoxydirbaren dagegen wahre Hydrazone $R.C(:N.NH.C_6H_5).CH_2.R_1$.

Die Phenylhydrazone der Ketone werden durch Hydroxylaminchlorhydrat in Alkohol meist schon in der Kälte in die entsprechenden Oxime verwandelt; beim Benzophenonphenylhydrazon indessen erfolgt die Umwandlung nicht (Fulda, *M.* **23**, 917).

a) *Derivate der Ketone* $C_nH_{2n}O$ (*S. 765—769*).

***Acetonphenylhydrazon** $C_9H_{12}N_2 = (CH_3)_2C:N.NH.C_6H_5$ (*S. 765*). Constitution vielleicht $(CH_3)(CH_2:)C.NH.NH.C_6H_5$ (?); vgl. Freer, *B.* **30**, 736. *B.* Durch Uebergiessen von phenylcarbazinsaurem Phenylhydrazin (S. 475) mit Aceton (Freundler, *Bl.* [3] **25**, 862). — Bei der elektrolytischen Reduction entstehen Isopropylamin (Spl. Bd. I, S. 606) und Anilin (Tafel, Pfeffermann, *B.* **35**, 1513). Wird von Brom in absolut-ätherischer Lösung in Aceton-p-Bromphenylhydrazon (s. u.) (Freer, *B.* **30**, 736), durch Hydroxylaminchlorhydrat in Acetoxim (Spl. Bd. I, S. 546—547) verwandelt (Fulda, *M.* **23**, 914). Einwirkung von Benzoylchlorid: Freer, *Am.* **21**, 25. Durch Einwirkung von Benzaldehyd in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Benzalphenylhydrazin (S. 480—481).

***Aceton-p-Bromphenylhydrazon** $C_9H_{11}N_2Br = (CH_3)(CH_2:)C.NH.NH.C_6H_4Br$? (*S. 765*). *B.* Durch Bromiren von Acetonphenylhydrazon (s. o.) (Freer, *B.* **30**, 737; *Am.* **21**, 29). — Weisse Tafeln. Schmelzp.: 98—99°. Durch Oxydation an der Luft entsteht 2-p-Brombenzolazo-Propen (Spl. zu Bd. IV, S. 1376). Durch längere Einwirkung von HCN entsteht eine Verbindung $C_{10}H_{13}N_3$ (Prismen aus Ligroïn; Schmelzp.: 95—96°).

Acetonderivat der Phenyldithiocarbazinsäure, Phenyldimethylthiobiazolinthiol $C_{10}H_{12}N_2S_2 = \begin{matrix} C_6H_5.N-N \\ (CH_3)_2C.S.C.SH \end{matrix}$. *B.* In geringer Menge aus phenyldithiocarbazinsaurem Kalium (vgl. S. 437) und Aceton in wässeriger Lösung (Busch, Stern, *J. pr.* [2] **60**, 233). — Krystalle aus Benzol-Ligroïn. Schmelzp.: 135—136°. In den gewöhnlichen Mitteln, sowie in Alkalien und Carbonaten leicht löslich. Die alkalische Lösung zersetzt sich in der Wärme. Durch conc. Laugen scheiden sich die Mercaptide aus. Durch Jod oder Methyljodid wird der Ring gesprengt. — $K.C_{10}H_{11}N_2S_2 + 2H_2O$. Weisse Krystalle.

Nitroaceton-Phenylhydrazon (vgl. Spl. Bd. I, S. 505) $C_9H_{11}O_2N_3 = NO_2.CH_2.C(:N.NH.C_6H_5)CH_3$. Oel (Lucas, *B.* **32**, 3181).

Acetylnitrolsäure-Phenylhydrazon *s. Hptw. Bd. IV, S. 758; Berichtigung dazu im Spl. Bd. IV, S. 490.*

***Cyanacetonphenylhydrazon** $C_{10}H_{11}N_3 = CH_3.C(:N.NH.C_6H_5).CH_2.CN$ (*S. 767*). *B.* Aus Cyanaceton (Hptw. Bd. I, S. 993) und essigsaurem Phenylhydrazin (Holtzwart, *J. pr.* [2] **39**, 238).

S. 767, Z. 11 v. o. Die Structurformel muss lauten: $\begin{matrix} CH_3.C:N.N.C_6H_5 \\ CH_2.C:NH \end{matrix}$ *bezw.*

$$\begin{matrix} CH_3.C:NH - N.C_6H_5 \\ | \quad \searrow NH \searrow \quad | \\ CH - C \end{matrix}.$$

Phenylhydrazon des Acetonyltrimethylammoniumbromids $C_{12}H_{20}N_3Br = CH_3.C(:N.NH.C_6H_5).CH_2.N(CH_3)_3Br$. *B.* Aus Trimethylacetonylammoniumbromid (Spl. Bd. I, S. 692, Z. 1 v. o.) und Phenylhydrazin durch 12-stdg. Stehen in alkoholischer Lösung (Brendler, Tafel, *B.* **31**, 2685). — Krystallinische Masse (aus Alkohol + Aether). Leicht löslich in Wasser, viel schwerer in kaltem Alkohol. Fehling'sche Flüssigkeit fällt aus der wässerigen Lösung einen zeisiggelben öligen Niederschlag, der in Aether mit goldgelber Farbe löslich, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist und eigenthümlich riecht.

Phenylhydrazon des Acetonylpyridiniumchlorids $C_{14}H_{16}N_3Cl = C_5H_5N(Cl).CH_2.C(:N_2H.C_6H_5).CH_3$. Gelbbraune Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 133—134° (Schmidt, Knuttel, *Ar.* **236**, 584).

***Propanolonphenylhydrazon, Phenylhydrazon des Acetylcarbinols** (vgl. Spl. Bd. I, S. 93) $C_9H_{12}ON_2 = CH_3.C(:N_2H.C_6H_5).CH_2.OH$ (*S. 767*). Gelblichweisse Prismen. Schmelzp.: 98° (Kling, *C. r.* **133**, 231).

Phenylosazon eines Condensationsproducts $C_6H_8O_2$ **aus Acetylcarbinol**

$C_{24}H_{24}N_6 =$ $\begin{matrix} CH_3.\ddot{C}.CH:N_2H.C_6H_5 \\ CH.\ddot{C}.CH:N_2H.C_6H_5 \\ N_2H.C_6H_5 \end{matrix}$? *B.* Aus der Verbindung $C_6H_8O_2$ und Phenylhydrazinacetat (Peratoner, Leonardi, *G.* **30** I, 549). — Strohgelbe unbeständige Krystalle. Schmelzpunkt je nach dem Erhitzen: 228—235° bezw. 238—240°. Schwer löslich in Benzol, sehr wenig in anderen Solventien. — Dibromid $C_{24}H_{22}N_6Br_2$. Aus Benzol sehr kleine Nadeln. Schmelzp.: 258—260°(?) (P., L., *G.* **30** I, 553).

Phenylhydrazon des Methoxyacetons $C_{10}H_{14}ON_2 = CH_3.C(:N_2H.C_6H_5).CH_2.O.CH_3$. *B.* Aus 3 g Acetylcarbinolmethyläther und einer Lösung von 6 g Phenylhydrazinchlorhydrat und 4 g Natriumacetat in 60 ccm Wasser (L., de Francis, *G.* **33** I, 320). — Gelbes Oel, beim Erhitzen sich zersetzend. Kp_{24}: 186° (unter Zersetzung).

p-Nitrophenylhydrazon des Methoxyacetons $C_{10}H_{13}O_3N_3 = CH_3.C(:N_2H.C_6H_4.NO_2).CH_2.O.CH_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 110—111° (L., de F., *G.* **33** I, 322).

p-Nitrophenylhydrazon des Aethoxyacetons $C_{11}H_{15}O_3N_3 = CH_3.C(:N_2H.C_6H_4.NO_2).CH_2.O.C_2H_5$. *B.* Bei 1-stdg. Einwirkung von 1 g Acetylcarbinoläthyläther (Spl. Bd. I, S. 116) auf eine Lösung von 1,33 g p-Nitrophenylhydrazin (S. 422) in 50%iger Essigsäure (L., de F., *G.* **33** I, 317). — Gelbe Nadeln (aus Ligroïn + Benzol). Schmelzpunkt: 101—102°.

o-Oxyphenoxyaceton-Phenylhydrazon (vgl. Spl. Bd. II, S. 555) $C_{15}H_{16}O_2N_2 = HO.C_6H_4.O.CH_2.C(:N_2H.C_6H_5).CH_3$. Schmelzp.: 113° (Moureu, *C. r.* **128**, 434).

Phenylhydrazon des Acetoläthers des 1-Nitronaphtols(2) (Spl. Bd. II, S. 524, Z. 12 v. u.) $C_{19}H_{17}O_3N_3 = NO_2.C_{10}H_6.O.CH_2.C(:N.NH.C_6H_5).CH_3$. Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 120°. Leicht zersetzlich (Stoermer, Franke, *B.* **31**, 759).

***Acetonoximphenylhydrazid** $C_{12}H_{18}O_2N_4$ (*S. 768*) *ist hier zu streichen; vgl. Spl. zu Bd. IV, S. 1584.*

S. 768, Z. 18—17 v. u. Die Structurformel muss lauten:

$$CH_3.C(:N_2H.C_6H_5).CH\begin{cases} C:N.OH \\ O.N:C.CH_3 \end{cases}.$$

Methyläthylketonphenylhydrazon $C_{10}H_{14}N_2 = CH_3.C(:N_2H.C_6H_5).C_2H_5$. Flüssig. Kp_{100}: 190° (Arnold, *B.* **30**, 1016).

Methyläthylketonderivat der Phenyldithiocarbazinsäure, Phenylmethyläthylthiobiazolinthiol $C_{11}H_{14}N_2S_2 = \begin{matrix} C_6H_5.N—N \\ (CH_3)(C_2H_5)C.S.C.SH \end{matrix}$. *B.* Aus phenyldithiocarbazinsaurem Kalium durch Methyläthylketon in sehr geringer Ausbeute (Busch, Stern, *J. pr.* [2] **60**, 234). — Weisse Nadeln aus Benzol-Petroleumäther. Schmelzp.: 158° (unter Zersetzung).

Phenylhydrazon des Diäthylketons $C_{11}H_{16}N_2 = (C_2H_5)_2C:N.NH.C_6H_5$. Kp_{24}: 162—166°. Wird durch Chlorzink in α-Aethyl-β-Methylindol übergeführt (Plancher, *G.* **28** II, 387).

Methylphenylhydrazon des Diäthylketons $C_{12}H_{18}N_2 = (C_2H_5)_2C:N.N(CH_3).C_6H_5$. Kp_{30}: 150°. Kp_{19}: 142—143° (Pl., *R. A. L.* [5] **11** II, 185).

Phenylhydrazon des Pentanol(2)-ons(4) $C_{11}H_{16}ON_2 = CH_3.CH(OH).CH_2.C(CH_3):N_2H.C_6H_5$. Aus Aether Nädelchen. Schmelzp.: 102—103° (Claisen, *A.* **306**, 326).

***Methylisopropylketonphenylhydrazon** $C_{11}H_{16}N_2 = CH_3.C(:N.NH.C_6H_5).CH(CH_3)_2$ (*S. 769*). Liefert beim Erwärmen mit $ZnCl_2$ in alkoholischer Lösung α,β,β-Trimethylindolenin (Plancher, *B.* **31**, 1496; *G.* **28** II, 426); daneben entsteht auch α,β-Dimethylindol (Pl., *G.* **29** I, 107).

Methylisopropylketonmethylphenylhydrazon $C_{12}H_{18}N_2 = CH_3.C[:N.N(CH_3).C_6H_5].CH(CH_3)_2$. Kp_{40}: 130—140° (Pl., *B.* **31**, 1497; *G.* **28** II, 428). Geht beim 2-tägigen Stehen mit $ZnCl_2$ in alkoholischer Lösung in α-Methylen-N,β,β-Trimethylindolin über.

Phenylhydrazon des a-Methyläthylacetons [3-Methylpentanons(2), vgl. Hptw. Bd. I, S. 999] $C_{12}H_{18}N_2 = CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CH(CH_3)(C_2H_5)$. Kp_{50}: 183—185°; Kp_{75}: 198—200° (Plancher, *R. A. L.* [5] **9** I, 116).

Methylphenylhydrazon des a-Methyläthylacetons $C_{13}H_{20}N_2 = CH_3.C[:N.N(CH_3).C_6H_5].CH(CH_3)(C_2H_5)$. Kp_{33}: 154—157° (Pl., *R. A. L.* [5] **9** I, 117).

Phenylhydrazon des 2-Methylpentanons(3) (vgl. Spl. Bd. I, S. 510) $C_{12}H_{18}N_2 = (CH_3)_2CH.C(N_2H.C_6H_5).C_2H_5$. Kp_{30}: 172—174° (Plancher, *R. A. L.* [5] **9** I, 117).

Tert. Nitroisopropylacetonphenylhydrazon $C_{12}H_{17}O_2N_3 = (CH_3)_2C(NO_2).CH_2.C(:N.NH.C_6H_5).CH_3$. Goldgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 97°. Zersetzt sich bald (Harries, Ferrari, *B.* **36**, 658).

Phenylhydrazon des Diacetonallylthioharnstoffs $C_{16}H_{24}N_4S = C_3H_5.NH.C(SH):N.C(CH_3)_2.CH_2.C(:N.NH.C_6H_5).CH_3$. Schmelzp.: 122° (W. Traube, Lorenz, *B.* **32**, 3159).

Phenylhydrazon des Diacetonphenylthioharnstoffs (vgl. Spl. Bd. II, S. 237) $C_{19}H_{24}N_4S = C_6H_5.NH.C(SH):N.C(CH_3)_2.CH_2.C(:N.NH.C_6H_5).CH_3$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 169° (W. Tr., L., *B.* **32**, 3158).

Diacetonhydroxylaminphenylhydrazon $C_{12}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2C(NH.OH).CH_2.C(:N.NH.C_6H_5).CH_3$. *B.* Durch 12-stdg. Kochen einer essigsauren Lösung der Base (Spl. Bd. I, S. 552) mit Phenylhydrazin (Harries, Ferrari, *B.* **36**, 656). — Blätter aus Benzol. Schmelzp.: 120°. Kp_{10}: 140—150° (unter Zersetzung). Etwas löslich in Wasser, kalten organischen Solventien und Natronlauge. Beim Kochen mit HgO färbt sich die Benzollösung blau. — Oxalat. Schmelzp.: 185°.

Phenylhydrazon des Pinakolins (vgl. Spl. Bd. I, S. 510) $C_{12}H_{18}N_2 = (CH_3)_3C.C(:N.NH.C_6H_5).CH_3$. Fast farblose Flüssigkeit. Kp_{39}: 165° (Plancher, Forghieri, *R. A. L.* [5] **11** II, 185).

Phenylhydrazon des Diisopropylketons (vgl. Spl. Bd. I, S. 511) $C_{13}H_{20}N_2 = [(CH_3)_2CH]_2C:N.NH.C_6H_5$. Kp_{33}: 180—185°. Wird durch Chlorzink zu 2-Isopropyl-3,3-Dimethylindolenin (S. 170) condensirt (Plancher, *G.* **28** II, 480).

Triacetondihydroxylaminphenylhydrazon (vgl. Spl. Bd. I, S. 555) $C_{15}H_{26}O_2N_4 = [(CH_3)_2C(NH.OH).CH_2]_2C:N.NH.C_6H_5$. Mikrokrystallinisches Pulver. Schmelzp.: 152° (Harries, Ferrari, *B.* **36**, 657).

b) **Derivate der Ketone* $C_nH_{2n-4}O$ *bis* $C_nH_{2n-6}O$ *(S. 769—770).*

Phenylhydrazon des 1-Methylcyclohexanons(2) (vgl. Spl. Bd. I, S. 517) $C_{13}H_{18}N_2 = C_7H_{12}:N_2H.C_6H_5$. Kp_{34}: 204—205° (Plancher, *R. A. L.* [5] **9** I, 221).

Phenylhydrazon des 1-Methylcyclohexandiol(1,2)-ons(3) $C_{13}H_{18}O_2N_2 = CH_3.C_6H_7(OH)_2(:N.NH.C_6H_5)$. *B.* Aus dem 1-Methylcyclohexandiol(1,2)-on(3) und essigsaurem Phenylhydrazin in der Kälte (Harries, *B.* **35**, 1177). — Gelbliche Nädelchen aus Alkohol. Sintert bei 140°, schmilzt bei 143°. Sehr zersetzlich.

Phenylosazon aus 1-Methylcyclohexandiol(1,2)-on(3) $C_{19}H_{20}N_4 = CH_3.C_6H_5(:N.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Durch 20 Minuten langes Erwärmen des 1-Methylcyclohexandiol(1,2)-ons(3) mit essigsaurem Phenylhydrazin (H., *B.* **35**, 1177). — Goldgelbe Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 128°.

p-Nitrophenylhydrazon eines Ketons $C_8H_{14}O$ (Trimethylcyclopentanon?) aus polymerem Diacetyl $C_{14}H_{19}O_2N_3 = (CH_3)_3C_5H_5:N.NH.C_6H_4.NO_2$(?). *B.* Durch kurzes Erwärmen des Ketons mit p-Nitrophenylhydrazin (S. 422) in Eisessig auf etwa 60° (Diels, Jost, *B.* **36**, 957). — Gelbe Krystalle (aus wenig Essigester). Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in 50%iger Essigsäure und warmem Alkohol, sehr wenig in siedendem Wasser.

Phenylhydrazon des dimeren 1,3-Dimethylcyclohexen(3)-ons(5) (vgl. Spl. Bd. I, S. 524, Z. 8 v. u.) $C_{22}H_{30}ON_2$ ($C_{22}H_{28}N_2$?) $= C_{16}H_{24}O:N_2H.C_6H_5$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 202—204°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und warmem Aether, ziemlich schwer löslich in Ligroïn (Knoevenagel, Reinecke, *B.* **32**, 424).

Phenylhydrazon des Isolauronolsäuremethylketons (vgl. Spl. Bd. I, S. 527) $C_{16}H_{22}N_2 = C_9H_{13}.C(N.NH.C_6H_5).CH_3$. Dunkelgelbe Flüssigkeit. Kp_{18}: 185—190°. Unlöslich in Wasser (Blanc, *C. r.* **124**, 625; *A. ch.* [7] **18**, 247).

S. 770, S. 18 v. o. statt: „**Phenylhydrazon**" *lies:* „**Phenylhydrazon des Ketons** $C_{10}H_{16}O$ **aus Nitrosomenthen**".

S. 770, Z. 19 v. o. statt: „*Bremers*" *lies:* „*Kremers*".

p-Bromphenylhydrazon des 1¹,1¹-Dichlor-1,1-Dimethylcyclohexadiën(2,5)-ons(4) (vgl. Spl. Bd. III, S. 84) $C_{14}H_{13}N_2Cl_2Br = (CHCl_2)(CH_3)C_6H_4:N.NH.C_6H_4Br$ Gelbe Prismen (aus viel Ligroïn + etwas Benzol). Schmelzp.: 96°. Leicht löslich in Aether, Alkoholen, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroïn (Auwers, Keil, *B.* **35**, 4213).

p-Nitrophenylhydrazon des 1¹,1¹-Dichlor-1,1-Dimethylcyclohexadiën(2,5)-ons(4) (vgl. Spl. Bd. III, S. 84) $C_{14}H_{13}O_2N_3Cl_2 = (CHCl_2)(CH_3)C_6H_4:N.NH.C_6H_4.NO_2$. Rothgelbe Prismen aus Alkohol. Schmilzt, langsam erhitzt, bei etwa 180°, rasch erhitzt, bei 190° bis 200° unter Zersetzung. Leicht löslich in Aether, Eisessig und Benzol, schwer in Alkoholen, kaum löslich in Ligroïn (A., K., *B.* **35**, 4213).

***Bromphenylhydrazone** $C_{19}H_{25}N_2Br$ (*S. 770*). a) *p-Bromphenylhydrazon des α-Jonons $C_{13}H_{20}:N.NH.C_6H_4Br$ (*S. 770, Z. 27 v. o.*). Ist identisch mit dem aus gewöhnlichem Jonon, das wegen seiner Schwerlöslichkeit allein ausfällt (TIEMANN, *B.* **31**, 877). — Krystalle aus Alkohol oder Eisessig, wahrscheinlich monoklin (DEECKE). Erweicht bei 135°, schmilzt scharf bei 142—143° (T., *B.* **31**, 852).

d) p-Bromphenylhydrazon des β-Jonons $C_{13}H_{20}:N.NH.C_6H_4Br$. *B.* In conc. essigsaurer Lösung (T., *B.* **31**, 872). — Grosse rechteckige Tafeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 115—116°. In Eisessig, Methylalkohol und anderen Mitteln leichter löslich als die α-Verbindung (s. o.), auch leichter zersetzlich als diese.

e) p-Bromphenylhydrazon des Pseudojonons. *B.* Aus dem Pseudojonon durch p-Bromphenylhydrazin in Eisessig und Fällung mit Wasser zuerst als Oel, das in der Kältemischung erstarrt (T., *B.* **31**, 846). — Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 102—104°. Sehr zersetzlich (nicht analysirt).

c) **Derivate der Ketone* $C_nH_{2n-8}O$ (*S. 770—773*).

***Acetophenonphenylhydrazon** $C_{14}H_{14}N_2$ (*S. 770*). Constitution: $(C_6H_5)(CH_2:)C.NH.NH.C_6H_5$ (?); vgl. FREER, *B.* **30**, 737. Wird von Brom in Acetophenon-p-Bromphenylhydrazon verwandelt (s. u.), welches durch Luftoxydation in einen gelben explosiven Körper (Schmelzp.: 48°) übergeht (FR.). Wird durch Hydroxylaminchlorhydrat quantitativ in Acetophenonoxim verwandelt (FULDA, *M.* **23**, 915). Einwirkung von Benzoylchlorid und Benzoësäureanhydrid: FR., *Am.* **21**, 26. Quecksilberoxyd oxydirt zu einem sehr unbeständigen Product (FR., *Am.* **21**, 36).

Acetophenon-p-Bromphenylhydrazon $C_{14}H_{13}N_2Br = C_6H_5.C(:N.NH.C_6H_4Br).CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf gekühlte ätherische Lösung von Acetophenonphenylhydrazon (s. o.) (FR., *Am.* **21**, 30). Aus Acetophenon und p-Bromphenylhydrazin (FR.). — Würfel. Erweicht bei 106°, schmilzt vollständig bei 113°. Wird durch Luftsauerstoff zu p-Brombenzolazostyrol oxydirt.

Acetophenon-p-Nitrophenylhydrazon $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5.C(:N_2H.C_6H_4.NO_2).CH_3$. Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 184—185°. Löslich in Alkohol, Ligroïn und Aceton. Lösung in warmer Natronlauge schwach rosa, nach Zusatz von Alkohol tief roth (HYDE, *B.* **32**, 1814).

p-Chloracetophenon-Phenylhydrazon $C_{14}H_{13}N_2Cl = C_6H_4Cl.C(:N_2H.C_6H_5).CH_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 114°. Löslich in Alkohol (COLLET, *Bl.* [3] **21**, 69).

m-Nitroacetophenon-Phenylhydrazon $C_{14}H_{13}O_2N_3 = NO_2.C_6H_4.C(:N.NH.C_6H_5).CH_3$. Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 126°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn (ROUOY, *Bl.* [3] **21**, 596).

m-Nitroacetophenon-o-Sulfophenylhydrazon $C_{14}H_{13}O_5N_3S = NO_2.C_6H_4.C(:N_2H.C_6H_4.SO_3H).CH_3$. Gelbe Krystalle (R., *Bl.* [3] **21**, 596).

Phenylhydrazon des ω-Nitroacetophenons $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5.C(:N.NH.C_6H_5).CH_2.NO_2$. *B.* Aus ω-Nitroacetophenon und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung (THIELE, HÄCKEL, *A.* **325**, 12). — Schwach gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 105° bis 105,5°. Zersetzt sich bei 130°. Giebt die BÜLOW'sche Reaction.

m-Dinitroacetophenon-Phenylhydrazon $C_{14}H_{12}O_4N_4 = (NO_2)_2C_6H_3.C(:N_2H.C_6H_5).CH_3$. *B.* Aus den Componenten in verdünnter Essigsäure (BEREND, HEYMANN, *J. pr.* [2] **65**, 298). — Purpurrothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 212°.

p-Pikrylaminoaceto-Phenonphenylhydrazon $C_{20}H_{16}O_6N_6 = (NO_2)_3^{2,4,6}C_6H_2.NH.C_6H_4.C(CH_3):N.NH.C_6H_5$. Glänzend schwarze Kryställchen (aus Eisessig oder Chloroform). Schmelzp.: 218—219° (WEDEKIND, *B.* **33**, 432).

***Verbindungen** $C_{14}H_{14}ON_2$ (*S. 771—772*). a) *Phenylhydrazon des Benzoylcarbinols $HO.CH_2.C(:N_2H.C_6H_5).C_6H_5$ (*S. 771—772*). **p-Aminophenyläther** $C_{20}H_{19}ON_3 = NH_2.C_6H_4.O.CH_2.C(:N.NH.C_6H_5).C_6H_5$. Schmelzp.: 128° (VIGNOLO, *R. A. L.* [5] **6**, 76).

Phenylhydrazon des p-Aminobenzoylcarbinols $C_{14}H_{15}ON_3 = NH_2.C_6H_4.C(:N.NH.C_6H_5).CH_2.OH$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 199° (KUNCKELL, *B.* **33**, 2647).

Phenylhydrazon des p-Acetaminobenzoylcarbinols $C_{16}H_{17}O_2N_3 = C_2H_3O.NH.C_6H_4.C(:N.NH.C_6H_5).CH_2.OH$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 223° (K., *B.* **33**, 2646).

b) *Phenylhydrazon des o-Oxyacetophenons $HO.C_6H_4.C(:N_2H.C_6H_5).CH_3$ (*S. 772*). **Phenylhydrazinderivat des 2-Oxy-5-Chloracetophenons, Chloroxazolid** $C_{14}H_{13}ON_2Cl = C_6H_3Cl\Big<{O\text{———}\atop CH(CH_3)}\Big>N.NH.C_6H_5$? *B.* Analog dem Bromoxazolid (s. u.) (CLAUS, D.R.P. 96659; *C.* 1898 II, 158). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 172°.

Bromoxazolid $C_{14}H_{13}ON_2Br = C_6H_3Br\Big<{O\text{———}\atop CH(CH_3)}\Big>N.NH.C_6H_5$? *B.* Durch Erhitzen von o-Aceto-p-Bromphenol mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung (CL., D.R.P. 96659;

C. **1898** II, 158). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 167°. Löslich in Alkohol, unlöslich in verdünnten Alkalien.

5-Acetamino-2-oxyacetophenon-Phenylhydrazon $C_{16}H_{17}O_2N_3$ = $(CH_3.CO.NH)(HO)C_6H_3.C(:N.NH.C_6H_5).CH_3$. Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 207°. Leicht zersetzlich (K., *B.* **34**, 125).

5-Acetamino-2-aethoxyacetophenon-Phenylhydrazon $C_{18}H_{21}O_2N_3$ = $(CH_3.CO.NH)(C_2H_5O)C_6H_3.C(:N.NH.C_6H_5).CH_3$. Braungelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 180° (K., *B.* **34**, 127).

c) ***p-Oxyacetophenonphenylhydrazon** $OH.C_6H_4.C(:N.NH.C_6H_5).CH_3$ (*S. 772*). Weisse, an der Luft rasch gelb werdende und verharzende Nadeln. Schmelzp.: 148° (Charon, Zamanos, *C. r.* **133**, 743).

Phenylhydrazon des Acetohydrochinonmonoacetats $C_{16}H_{16}O_3N_2$ = $CH_3.C(:N.NH.C_6H_5).C_6H_3(OH)(O.CO.CH_3)$. Fast farblose Nadeln (aus verdünntem Alkohol oder Benzol). Schmelzp.: 147° (Klinger, Kolvenbach, *B.* **31**, 1216).

***Phenylhydrazon des exo-Phenylhydrazinogallacetophenons** $C_{20}H_{20}O_3N_4$ = $(HO)_3C_6H_2.C(:N_2H.C_6H_5).CH_2.NH.NH.C_6H_5$ (*S. 772, Z. 20 v. u.*). *B.* Beim Erhitzen von Tetrahydrochinolinglykopyrogallol mit Phenylhydrazin und Eisessig (Nencki, *B.* **27**, 1973). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. *Schmelzp.: 214—215°.* Schwer löslich in Alkohol.

Phenylhydrazon des Selenoacetophenons $C_{28}H_{26}N_4Se$ = $[C_6H_5.C(N_2H.C_6H_5).CH_2]_2Se$. *B.* Beim Hinzufügen einer Lösung von überschüssigem Phenylhydrazin in Essigsäure zu einer alkoholischen Lösung von Selenoacetophenon (Ku., Zimmermann, *A.* **314**, 288). — Aus verdünntem Alkohol wenig beständige Krystalle, die, bei 70° zusammensinternd, bei etwa 100° geschmolzen sind.

Phenylhydrazon des Aethyl-p-Chlorphenylketons $C_{15}H_{15}N_2Cl$ = $C_2H_5.C(:N.NH.C_6H_5).C_6H_4Cl$. Nadeln. Schmelzp.: 94—96°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Ligroïn (Collet, *C. r.* **126**, 1577).

Phenylhydrazon des Aethyl-p-Bromphenylketons $C_{15}H_{15}N_2Br$ = $C_2H_5.C(:N.NH.C_6H_5).C_6H_4Br$. Nadeln. Schmelzp.: 99—101°. Löslich in Alkohol (C., *C. r.* **126**, 1578).

Phenylhydrazon des Phtaliminomethyl-p-Tolylketons $C_{23}H_{19}O_2N_3$ = $CH_3.C_6H_4.C(:N.NH.C_6H_5).CH_2.N:C_8H_4O_2$. Gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 154° (Ryan, *B.* **31**, 2132).

Phenylhydrazon des Seleno-Methyl-p-tolylketons $C_{30}H_{30}N_4Se$ = $[CH_3.C_6H_4.C(:N_2H.C_6H_5).CH_2]_2Se$. Aus Alkohol wenig beständige, gelbe krystallinische Masse (Kunckell, Zimmermann, *A.* **314**, 291).

Phenylhydrazon des n-Propylphenylketons $C_{16}H_{18}N_2$ = $C_6H_5.C(:N.NH.C_6H_5).C_3H_7$. In Alkohol lösliches Oel, das bei —18° anfängt, fest zu werden und bei längerem Aufbewahren verharzt (Sorge, *B.* **35**, 1074). — $C_{16}H_{18}N_2.HCl$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 199—201°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether.

Phenylhydrazon des Dinitrophenylmilchsäureketons $C_{15}H_{16}O_5N_4$ = $(O_2N)_2C_6H_3.CH(OH).CH_2.C(:N.NH.C_6H_5).CH_3$. Rothe Nadeln aus Xylol. Schmelzp.: 227° (unter Zersetzung) (Friedländer, Cohn, *M.* **23**, 1004).

Phenylhydrazon des Tertiärbutylphenylketons $C_{17}H_{20}N_2$ = $C_6H_5.C(:N_2H.C_6H_5).C(CH_3)_3$. *B.* Aus molekularen Mengen des Ketons und Phenylhydrazin bei 180° (Nef, *A.* **310**, 321). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 92°.

d) **Derivate der Ketone* $C_nH_{2n-10}O$ *bis* $C_nH_{2n-16}O$ (*S. 773—775*).

S. 774, Z. 7 v. o. statt: „2111" lies: „2113".

***Benzalacetonphenylhydrazon** (vgl. Spl. Bd. III, S. 130) $C_{16}H_{16}N_2$ = $C_6H_5.CH:CH.C(:N_2H.C_6H_5).CH_3$ (*S. 774*). Wird durch Hydroxylaminchlorhydrat in Benzalacetonoxim (Hptw. Bd. III, S. 160) verwandelt (Fulda, *M.* **23**, 916).

p-Chlorbenzalaceton-Phenylhydrazon $C_{16}H_{15}N_2Cl$ = $Cl.C_6H_4.CH:CH.C(N_2H.C_6H_5).CH_3$. *B.* Aus p-Chlorbenzalaceton (Spl. Bd. III, S. 130) beim Verschmelzen mit Phenylhydrazin (v. Walther, Rätze, *J. pr.* [2] **65**, 279). — Gelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 160°.

2,4-Dinitrobenzalaceton-Phenylhydrazon $C_{16}H_{14}O_4N_4$ = $(O_2N)_2C_6H_3.CH:CH.C(:N.NH.C_6H_5).CH_3$. Rothbraune Nadeln aus Xylol. Schmelzp.: 191° (Friedländer, Cohn, *M.* **23**, 1006).

α-Ketotetrahydronaphthalinphenylhydrazon (vgl. Spl. Bd. III, S. 131) $C_{16}H_{16}N_2$

$$= C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\text{———}CH_2\\ C(:N_2H.C_6H_5).CH_2\end{matrix}$$

Rhomboidale Tafeln (aus Methylalkohol). Fast farblos.

Schmelzp.: 84—85° (unter Zersetzung). Ziemlich leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, leicht in kochendem Petroleumäther. Zersetzt sich bei Einwirkung von Licht und Luft (Kipping, Hill, *Soc.* **75**, 150).

α-**Ketotetrahydronaphthalin-p-Bromphenylhydrazon** $C_{16}H_{15}N_2Br = C_{10}H_{10}:N.NH.C_6H_4Br$. Farblose Prismen. Schmelzp.: 117—118°. Leicht löslich in kaltem Aether und Benzol. Beständiger als das Phenylhydrazon (s. o.) (K., H., *Soc.* **75**, 151).

Phenylhydrazon des p-Tolubenzalacetons (vgl. Spl. Bd. III, S. 131) $C_{17}H_{18}N_2 = CH_3.C_6H_4.CH:CH.C(:N.NH.C_6H_5).CH_3$. Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 138°. Leicht löslich in Alkohol, CS_2 und Benzol, schwer in Ligroïn (Hanzlik, Bianchi, *B.* **32**, 2283).

Phenylhydrazon des m-Nitro-p-tolubenzalacetons (vgl. Spl. Bd. III, S. 131, Z. 1 v. o.) $C_{17}H_{17}O_2N_3 = (CH_3)^1(NO_2)^2C_6H_3[CH:CH.C(:N.NH.C_6H_5).CH_3]^4$. Rothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 146—147°. Leicht löslich (H., B., *B.* **32**, 2284).

Phenylhydrazon des a-Methyl-Benzalacetons (vgl. Spl. Bd. III, S. 132) $C_{17}H_{18}N_2 = CH_3.C(:N.NH.C_6H_5).C(:CH.C_6H_5).CH_3$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. (unscharf): 105° (Harries, Müller, *B.* **35**, 970).

Phenylhydrazon des Aethylstyrylketons (vgl. Spl. Bd. III, S. 132) $C_{17}H_{18}N_2 = C_2H_5.C(:N.NH.C_6H_5).CH:CH.C_6H_5$. Schmelzp.: 101° (Har., M., *B.* **35**, 968).

Phenylhydrazon des n-Propylstyrylketons $C_{18}H_{20}N_2 = C_3H_7.C(:N.NH.C_6H_5).CH:CH.C_6H_5$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 99—100°. Zersetzt sich bald (Harries, Bromberger, *B.* **35**, 3089).

Phenylhydrazon des Methyl-α-Benzalpropylketons $C_{18}H_{20}N_2 = CH_3.C(:N.NH.C_6H_5).C(:CH.C_6H_5).C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 86°. Zersetzt sich innerhalb 1—2 Stunden (H., B., *B.* **35**, 3090).

Phenylhydrazoindonphenylhydrazon $C_{21}H_{18}N_4 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(:N.NH.C_6H_5)\\C(NH.NH.C_6H_5)\end{smallmatrix}>CH$ oder $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(:N.NH.C_6H_5)\\C(:N.NH.C_6H_5)\end{smallmatrix}>CH_2$. *B.* Aus 3-Bromindenon(1) (Spl. Bd. III, S. 185) und Phenylhydrazin in heissem Alkohol (Schlossberg, *B.* **33**, 2429). — Rothbraune Nädelchen. Schmelzp.: 142° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Aether. Lösung in alkoholischem Natron kornblumenblau.

***1′,3′-Hexadiënylonphenphenylhydrazon** *S. 774, Z. 2 v. u. bis S. 775, Z. 2 v. o. ist zu streichen. Vgl.* **Methylcinnamenylvinylketonphenylhydrazon** (*S. 775, Z. 6 v. o.*).

Phenylhydrazon des Bis-1-Methyl-3-Phenylcyclohexenons(5) (vgl. Spl. Bd. III, S. 138) $C_{32}H_{34}ON_2$ ($C_{32}H_{32}N_4$?). Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 250—251°. Leicht löslich in $CHCl_3$, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aether und Ligroïn, unlöslich in Wasser (Knoevenagel, Reinecke, *B.* **32**, 427).

Phenylhydrazon des 1-Methyl-3-Nitrophenylcyclohexenons(5) (vgl. Spl. Bd. III, S. 139) $C_{19}H_{19}O_2N_3 = C_{13}H_{13}(NO_2):N_2H.C_6H_5$. a) m-Nitroverbindung. Gelbbraunes Krystallpulver. Schmelzp.: 135—150° (unscharf unter Zersetzung). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Aether, Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Ligroïn (Kn., *A.* **303**, 235).

b) p-Nitroverbindung. Gelbrothe Nadeln. Schmelzp.: 173°. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Aether und Ligroïn (Kn., *A.* **303**, 239).

e) **Derivate der Ketone* $C_nH_{2n-16}O$ (*S. 775—777*).

***Benzophenonphenylhydrazon** (vgl. Spl. Bd. III, S. 144) $C_{19}H_{16}N_2 = (C_6H_5)_2C:N.NH.C_6H_5$ (*S. 775*). Kryoskopisches Verhalten: Auwers, Mann, *B.* **33**, 1308. Ist gegen Hydroxylaminchlorhydrat beständig (Fulda, *M.* **23**, 915).

Benzophenon-p-Nitrophenylhydrazon $C_{19}H_{15}O_2N_3 = NO_2.C_6H_4.NH.N:C(C_6H_5)_2$. Schwefelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 154—155°. Löslich in Essigsäure, Alkohol, Benzol und Aceton, unlöslich in heissem Wasser und wässeriger Natronlauge. Löslich in alkoholischer Natronlauge mit tief himbeerrother Farbe (Hyde, *B.* **32**, 1814).

p-Aminobenzophenon-Phenylhydrazon $C_{19}H_{17}N_3 = NH_2.C_6H_4.C(:N.NH.C_6H_5).C_6H_5$. *B.* Aus p-Aminobenzophenon (Spl. Bd. III, S. 147) und überschüssigem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung beim Erhitzen (Dimolinoff, *A.* **311**, 147). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 169°. Löslich in heissem Alkohol und Chloroform.

***Phenylhydrazon des 4,4′-Bisdimethylaminobenzophenons** $C_{23}H_{26}N_4 = C_6H_5.NH.N:C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (*S. 776, Z. 1 v. o.*). *Darst.* Man erhitzt 15,1 g salzsaures Auramin (Hptw. Bd. IV, S. 1178) mit 5,4 g Phenylhydrazin auf 160° (Möhlau, Heinze, *B.* **35**, 366). — Schmelzp.: 174°. Bei der Reduction mit Zinkstaub + Natronlauge entstehen Anilin und Leukauramin (Hptw. Bd. IV, S. 1169).

Phenylhydrazon des p-Benzolsulfonylbenzophenons $C_{25}H_{20}O_2N_2S = C_6H_5.SO_2.C_6H_4.C(:N.NH.C_6H_5).C_6H_5$. *B.* Aus p-Benzoyldiphenylsulfon (Spl. Bd. III, S. 151) und Phenylhydrazin in wässerig-alkoholischer Lösung (NEWELL, *Am.* **20**, 312). — Citronengelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 184°. Spaltet sich beim Kochen mit starker Salzsäure in die Componenten.

Xanthonphenylhydrazon $C_{19}H_{14}ON_2 = O<\substack{C_6H_4\\C_6H_4}>C:N.NH.C_6H_5$. *B.* Durch 4—5-stdg. Kochen von Xanthion (Spl. Bd. III, S. 159) mit Phenylhydrazin in Alkohol (GRÄBE, RÖDER, *B.* **32**, 1690). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 152°. Die gelbe Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt grün.

p,p'-Dimethoxybenzophenon-Phenylhydrazon (vgl. Hptw. Bd. III, S. 198, Z. 10 v. u.) $C_{21}H_{20}O_2N_2 = (CH_3O.C_6H_4)_2C:N.NH.C_6H_5$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 123—124° (SCHNACKENBERG, SCHOLL, *B.* **36**, 655).

S. 776, Z. 2 v. u. statt: „.... **Trioxybenzophen** ....“ *lies:* „.... **Trioxybenzophenon** ....“.

S. 777, Z. 11 v. o. statt: „**m-Nitro** ....“ *lies:* „**p-Nitro** ....“.
S. 777, Z. 14 v. o. statt: „**m-Amino** ....“ *lies:* „**p-Amino** ....“.

Phenylhydrazon des 2-Oxyphenyl-p-Tolylketons $C_{20}H_{18}ON_2 = OH.C_6H_4.C(:N.NH.C_6H_5).C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch Verschmelzen der Componenten bei 160° (ULLMANN, GOLDBERG, *B.* **35**, 2818). — Krystalle (aus Alkohol und Benzol). Schmelzp.: 145°.

***Desoxybenzoïnphenylhydrazon** $C_{20}H_{18}N_2 = C_6H_5.C(:N_2H.C_6H_5).CH_2.C_6H_5$ (*S. 777*). Krystalle, die sich an der Luft gelb färben und schliesslich zu einem rothen Oel zerfliessen (F. MÜLLER, Privatmitth.).

Desylaminphenylhydrazon $C_{20}H_{19}N_3 = C_6H_5.C(:N.NH.C_6H_5).CH(NH_2).C_6H_5$. Gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 226—227° (corr.) (PSCHORR, BRÜGGEMANN, *B.* **35**, 2742).

***Phenylhydrazon des Benzoïns** $C_{20}H_{18}ON_2 = C_6H_5.CH(OH).C(:N.NH.C_6H_5).C_6H_5$ (*S. 777*). a) ***α-Derivat** (*S. 777*). *Darst.* Aus den Mutterlaugen der β-Verbindung (s. u.) (FREER, *Am.* **21**, 48, 52). — Schmelzp.: 158—159° (SMITH, RANSOM, *Am.* **16**, 114).

b) ***β-Derivat** (*S. 777*) $\begin{matrix} C_6H_5.C.OH \\ \ddot{} \\ C_6H_5.C.NH.NH.C_6H_5 \end{matrix}$? (FR., vgl. dagegen SM., *Am.* **22**, 204).

Beide Phenylhydrazone geben nach SMITH (*Am.* **22**, 204) bei der Behandlung mit Benzoylchlorid in kalter ätherischer Lösung Benzanilid und Benzil, bei der Einwirkung von salpetriger Säure in ätherischer Lösung die Verbindung $C_{20}H_{16}O_6N_6$ (s. u.). Nach FREER, *Am.* **22**, 398 erzeugt zwar m-Nitrobenzoylchlorid aus beiden Phenylhydrazonen m-Nitrobenzanilid, Benzoylchlorid dagegen reagirt bei Wintertemperatur nur auf das β-Phenylhydrazon.

Verbindung $C_{20}H_{16}O_6N_6$. *B.* Durch Oxydation von α- oder β-Benzoïnphenyhydrazon (s. o.) in ätherischer Lösung mit salpetriger Säure (FR., *Am.* **21**, 49; SM., *Am.* **22**, 206). — Rothe Nadeln. Schmilzt bei 137° unter Entwickelung von salpetriger Säure. Löslich in Alkali mit intensiv rother Farbe. Giebt ein Perbromid.

***Dibenzylketonphenylhydrazon** $C_{21}H_{20}N_2 = (C_6H_5.CH_2)_2C:N_2H.C_6H_5$ (*S. 777*). Nadeln. Schmelzp.: 128—129° (FRANCIS, *Soc.* **75**, 868).

2-Methoxybenzylacetophenon-2-Nitrophenylhydrazon $C_{22}H_{21}O_3N_3 = CH_3O.C_6H_4.CH_2.CH_2.C(:N.NH.C_6H_4.NO_2).C_6H_5$. Orangerothe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 120—121° (FEUERSTEIN, MUSCULUS, *B.* **34**, 411).

f) **Derivate der Ketone* $C_nH_{2n-16}O$ (*S. 778*).

***Fluorenonphenylhydrazon** $C_{19}H_{14}N_2 = C_6H_4<\substack{C(:N.NH.C_6H_5)\\ \rule{0pt}{0pt}}>C_6H_4$ (*S. 778*). *B.* Durch Einwirkung von Diazobenzol auf eine eisgekühlte, alkoholisch-ätzalkalische Lösung des Fluorenoxalesters (W. WISLICENUS, DENSCH, *B.* **35**, 761). — Gelbe Prismen. Schmelzpunkt: 151—152°. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwerer in Alkohol und Eisessig. Wird durch Hydroxylaminchlorhydrat in Fluorenonoxim verwandelt (FULDA, *M.* **23**, 915).

S. 778, Z. 15 v. o. füge hinzu: „*Schmelzp.: 210—214° (G., Schr.)*“.
S. 778, Z. 16 v. o. vor „α-Derivat“ schalte ein: „**Dinitrofluorenonphenylhydrazon** $C_{19}H_{12}O_4N_4$“.

Phenylhydrazon des 2-Aminofluorenons $C_{19}H_{15}N_3 = NH_2.C_{13}H_7:N.NH.C_6H_5$. Goldgelbe Krystalldrusen aus Alkohol. Sintert bei 138°, schmilzt bei ca. 148° (corr.) (DIELS, *B.* **34**, 1765).

o-Oxyfluorenonphenylhydrazon $C_{19}H_{14}ON_2 = C_6H_4<\begin{matrix}C:N.NH.C_6H_5\\ C_6H_3.OH\end{matrix}$. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 173—174° (HEYL, *B.* **31**, 3034).

Phenylhydrazon des p-Toluylidenacetophenons $C_{22}H_{20}N_2 = CH_3.C_6H_4.CH:CH.C(:N.NH.C_6H_5).C_6H_5$. Gelbe Nadeln aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 129—130°. Löslich in Alkohol, Aether u. s. w. mit bläulicher Fluorescenz (HANZLIK, BIANCHI, *B.* **32**, 2284).

Phenylhydrazon des m-Nitro-p-Toluylidenacetophenons $C_{22}H_{19}O_2N_3 = (CH_3)^1(NO_2)^2C_6H_3[CH:CH.C(:N.NH.C_6H_5).C_6H_5]^4$. Ziegelrothe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 119°. Leicht löslich in Alkohol, CS_2 und Aether, fast unlöslich in Ligroïn (H., B., *B.* **32**, 2285).

Phenylhydrazon des Methylenäthers des m, p-Dioxystyryl-p-Tolylketons $C_{23}H_{20}O_2N_2 = CH_2:O_2:C_6H_3.CH:CH.C(:N.NH.C_6H_5).C_6H_4.CH_3$. Honiggelbe Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 185°. Löslich in Alkohol und Chloroform, sonst kaum löslich (SORGE, *B.* **35**, 1071).

Phenylhydrazon des Benzalpropiophenons $C_{22}H_{20}N_2 = C_6H_5.C(:N.NH.C_6H_5).C(CH_3):CH.C_6H_5$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Erweicht bei 115°, schmilzt bei 127—128° (ABELL, *Soc.* **79**, 935).

g) *Derivate der Ketone* $C_nH_{2n-20}O$ (*S. 778*).

Cinnamylidenacetophenon-Phenylhydrazon $C_{23}H_{20}N_2 = C_6H_5.CH:CH.CH:CH.C(:N.NH.C_6H_5).C_6H_5$. Bräunlichgelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 125—126°. Leicht löslich in Benzol, löslich in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Aether (SORGE, *B.* **35**, 1066).

Phenylhydrazon des Dibenzalacetons $C_{23}H_{20}N_2 = (C_6H_5.CH:CH)_2C:N_2H.C_6H_5$. *B.* In geringer Ausbeute aus dem Dibenzalacetoxim durch Erhitzen mit Phenylhydrazin im Paraffinbade (MINUNNI, *G.* **29** II, 398). Durch 1-stdg. Erhitzen von 10 g Dibenzalaceton und 5 g Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler (M.). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 146,5—147,5°.

Phenylhydrazon des 1-Methyl-2,3-Diphenylcyclopenten(2)-ons(5) $C_{24}H_{22}N_2 = \begin{matrix}C_6H_5.C.CH(CH_3)\\ C_6H_5.C.CH_2\;—\end{matrix}>C:N.NH.C_6H_5$. Gelbe Prismen. Schmelzp.: 145—152° (unter Zersetzung). Zersetzt sich bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **79**, 1033).

h) *Derivate der Ketone* $C_nH_{2n-22}O$ u. s. w. (*S. 778—779*).

Phenylhydrazon des 4-Benzoylacenaphtens $C_{25}H_{20}N_2 = C_6H_5.C(:N.NH.C_6H_5).C_{12}H_9$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 140° (GRÄBE, GUINSBOURG, *A.* **327**, 96).

S. 778, Z. 1 v. u. statt: „Gardner" lies: „Gardeur".

2- oder 3-Benzoylfluorenphenylhydrazon $C_{26}H_{20}N_2 = CH_2<\begin{matrix}C_6H_3.C.C_6H_5\\ C_6H_4\;N.NH.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen einer Lösung von Benzoylfluoren in Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (FORTNER, *M.* **23**, 924). — Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 156°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

„Benzhydrylfluorenon"-Phenylhydrazon (vgl. Spl. Bd. III, S. 199) $C_{26}H_{20}ON_2 = \begin{matrix}C_6H_5.CH(OH).C_6H_3\\ C_6H_4\end{matrix}>C:N_2H.C_6H_5$. Gelbe Kryställchen. Schmelzp.: 194° (unter Zersetzung). Ziemlich löslich in Alkohol (GÖTZ, *M.* **23**, 48).

***Phenylhydrazon des Benzaldesoxybenzoïns** $C_{27}H_{22}N_2 = C_6H_5.CH:C(C_6H_5).C(:N_2H.C_6H_5).C_6H_5$ (?) (*S. 779, Z. 8 v. o.*). *B.* Entsteht auch bei 12-stdg. Kochen der alkoholischen Lösung von Isobenzaldesoxybenzoïn mit Phenylhydrazin (STOBBE, NIEDENZU, *B.* **34**, 3902).

Phenylhydrazon des o-Chlorbenzaldesoxybenzoïns $C_{27}H_{21}N_2Cl = C_6H_4Cl.CH:C(C_6H_5).C(:N.NH.C_6H_5).C_6H_5$. Gelbliches Krystallpulver aus Alkohol. Schmelzp.: 131°. Die Lösung in viel Alkohol fluorescirt blaugrün (KLAGES, TETZNER, *B.* **35**, 3970).

Phenylhydrazon des p-Methylbenzaldesoxybenzoïns $C_{28}H_{24}N_2 = CH_3.C_6H_4.CH:C(C_6H_5).C(:N.NH.C_6H_5).C_6H_5$. *B.* Durch 10-stdg. Kochen einer alkoholischen Lösung von α- oder β-Methylbenzaldesoxybenzoïn mit Phenylhydrazin (KLAGES, TETZNER,

B. 35, 3967). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 187°. Die alkoholische Lösung fluorescirt bläulich.

S. 779, Z. 14 v. o. statt: „$C_{30}H_{24}N_2$" lies: „$C_{30}H_{20}N_2$".

p-Bromphenylhydrazon des Tetraphenylcyclopentenolons $C_{35}H_{27}ON_2Br$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.C\text{ — }C(C_6H_5)}{C_6H_5.C(OH).CH(C_6H_5)}\!>\!C{:}N.NH.C_6H_4Br$. *B.* Aus Tetraphenylcyclopentenolon und p-Bromphenylhydrazin in Methylalkohol (Henderson, Corstorphine, *Soc.* **79**, 1259). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 168—169°. Ziemlich löslich in Alkohol.

i) **Derivate der Diketone* (*S. 779–787*).

Zur Darstellung von Osazonen der Orthodiketone R.CO.CO.R werden die Hydrazone der Aldehyde R.CO.H in alkoholisch-alkalischer Lösung auf dem Wasserbade erhitzt und durch einen Luftstrom oxydirt:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH \\ \| \\ N.NH.C_6H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} HC.C_6H_5 \\ \| \\ C_6H_5.NH.N \end{matrix} \xrightarrow{+O} \begin{matrix} C_6H_5.C & \text{———} & C.C_6H_5 \\ \| & & \| \\ N.NH\,C_6H_5 & & C_6H_5.NH.N \end{matrix} + H_2O$$

(Biltz, *A.* **305**, 170; B., Amme, *A.* **321**, 1).
Die Reaction verläuft namentlich bei manchen Oxyaldehyd-Phenylhydrazonen gut. Die so entstehenden Osazone sind meist Stereoisomere der Osazone, welche man aus dem entsprechenden Diketon und Phenylhydrazin erhält.

Aus den unsymmetrischen 1,4-Diketonen entstehen durch Phenylhydrazin Pyridazine, aus den symmetrischen Hydrazone (vgl. Smith, Mc. Coy, *B.* **35**, 2170).

* Derivate des Diacetyls $CH_3.CO\,CO.CH_3$ (*S. 779–780*). ***Diacetyl-Phenylhydrazon** $C_{10}H_{12}ON_2$ = $CH_3.CO.C(:N.NH.C_6H_5).CH_3$ (*S. 779*). *B.* Durch Einwirkung von Diazobenzol auf Methyl-Acetylaceton (Favrel, *C. r.* **132**, 41). Aus Diacetyl mit einer wässerigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin bei Zimmertemperatur (Petrenko-Kritschenko, Eltschaninow, *B.* **34**, 1699). — Krystalle. Schmelzp.: 134° (F.); 135° (P.-K., E.).

Diacetyl-Phenylhydrazonsemicarbazon $C_{11}H_{15}ON_5$ = $CH_3.C(:N.NH.C_6H_5).C(:N.NH.CO.NH_2).CH_3$. *B.* Aus Diacetyl-Phenylhydrazon (s. o.) und Semicarbazidchlorhydrat in Gegenwart von Natriumacetat (Posner, *B.* **34**, 3977). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 229—230°. Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Aether.

***Diacetyl-Phenylhydrazoxim** $C_{10}H_{13}ON_3$ = $CH_3.C(:N_2H.C_6H_5).C(:N.OH).CH_3$ (*S. 780*). Wird durch N_2O_4 oder HgO oxydirt zu der Verbindung $C_{10}H_{11}ON_3$ (Dimethyl-Phenyl-Oxypyrrodiazol?, vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1108, Z. 1 v. o.) (Ponzio, *J. pr.* [2] **57**, 160).

Fernere Angaben über **Diacetylphenylhydrazoxim** *sind im Hptw. Bd. IV. S. 780, Z. 8–13 v. u. aufgeführt.*

Diacetyl-o-Chlorphenylhydrazoxim $C_{10}H_{12}ON_3Cl$ = $CH_3.C(:N.OH).C(:N_2H.C_6H_4Cl).CH_3$. *B.* Aus Isonitroso-Methyläthylketon und o-Chlorphenylhydrazin (Pon., *G.* **29** I, 281). — Aus Chloroform undeutliche Nadeln. Schmelzp.: 189°. Schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Benzin, löslich in Aether, unlöslich in Ligroïn. Giebt in conc. Schwefelsäure mit $FeCl_3$ Blaufärbung.

Acetylderivat $C_{12}H_{14}O_2N_3Cl$ = $CH_3.C(:N.O.C_2H_3O).C(:N_2H.C_6H_4Cl).CH_3$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 110—111° (Pon., *G.* **29** I, 281 Anm.).

Diacetyl-p-Chlorphenylhydrazoxim $C_{10}H_{12}ON_3Cl$ = $CH_3.C(:N.OH).C(:N_2H.C_6H_4Cl).CH_3$. *B.* Aus Isonitroso-Methyläthylketon und p-Chlorphenylhydrazin (Pon., *G.* **29** I, 279). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 180—181°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Ligroïn und Chloroform, löslich in Aether. Giebt mit $FeCl_3$ in conc. Schwefelsäure keine Färbung.

Diacetyl-p-Bromphenylhydrazoxim $C_{10}H_{12}ON_3Br$ = $CH_3.C(:N.OH).C(:N_2H.C_6H_4Br).CH_3$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 195—196° (Pon., *G.* **29** I, 281). Schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Ligroïn. Giebt in conc. Schwefelsäure mit $FeCl_3$ Blaufärbung.

p-Nitrophenylhydrazon des Diacetyls $C_{10}H_{11}O_3N_3$ = $CH_3.CO.C(:N.NH.C_6H_4.NO_2).CH_3$. Orangegelbe, bläulich schimmernde Nädelchen. Schmelzp.: 229,5—230,5°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Benzol. Die alkoholische Lösung ist in der Hitze orangeroth, bei gewöhnlicher Temperatur weingelb gefärbt. Lösung in Alkalien tief violettstichig roth (Bamberger, Djierdjian, *B.* **33**, 541 Anm.).

p-Nitrophenylhydrazon des trimol. Diacetyls $C_{18}H_{23}O_7N_3 = C_{12}H_{18}O_6(:N.NH.C_6H_4.NO_2)$. Gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 200° (corr.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, kaum löslich in Wasser und Aether (DIELS, JOST, *B.* **35**, 3296).

S. 780, Z. 12 v. o. statt: „Isonitrosoäthylketon" lies: „Isonitrosomethyläthylketon".

***Diacetylosazon** $C_{16}H_{18}N_4 = CH_3.C(:N_2H.C_6H_5).C(:N_2H.C_6H_5).CH_3$ (*S. 780*). *B.* Aus Acetaldehydphenylhydrazon (S. 179) durch Stehenlassen in 60%iger Essigsäure oder Oxydation mit HgO in $CHCl_3$-Lösung (v. PECHMANN, *B.* **31**, 2124). Durch 36-stdg. Erhitzen von 2 g trimol. Diacetyl in wenig Alkohol mit einer Lösung von 4 g Phenylhydrazin in 10 ccm 50%iger Essigsäure auf 100° (D., J., *B.* **35**, 3295).

***Isonitrosomethylacetonphenylhydrazon** $CH_3.C(:N_2H.C_6H_5).C(:N.OH).CH_3$ (*S. 780, Z. 18 v. u.*). *Vgl.* **Diacetylphenylhydrazoxim** *Hptw. Bd. IV, S. 780, Z. 1 v. o. und Spl. Bd. IV, S. 507.*

S. 780, Z. 12 v. u. statt: „Butandions" lies: „Pentandions".

***Acetylpropionylphenylhydrazon** $C_{11}H_{14}ON_2$ (*S. 780*). b) *3-(β)-Derivat $CH_3.CO.C(:N.NH.C_6H_5).CH_2.CH_3$ (*S. 780, Z. 8 v. u.*). *B.* Aus Aethylacetylaceton (Spl. Bd. I, S. 533) und Diazobenzol (FAVREL, *C. r.* **132**, 42).

Acetylpropionylphenylhydrazonsemicarbazon $C_{12}H_{17}ON_5 = CH_3.C(:N.NH.C_6H_5).C(:N.NH.CO.NH_2).CH_2.CH_3$. *B.* Aus α-Acetylpropionylphenylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 780, Z. 12 v. u.) und Semicarbazid (POSNER, *B.* **34**, 3978). — Gelblichrothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 199—200°.

***Acetylacetonphenylhydrazon** (*S. 781, Z. 12—14 v. o.*). *Der Artikel ist zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. IV, S. 523, Z. 15 v. u. und Spl. Bd. IV, S. 339, Z. 10 v. o.:* **1-Phenyl-3,5-Dimethylpyrazol.**

*Derivate des Acetonylacetons (*S. 781—782*). ***Phenylaminodimethylpyrrol** $C_{12}H_{14}N_2$ (*S. 781, Z. 13—7 v. u.*). *Der Artikel ist hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. IV, S. 525, Z. 15 v. u. und Spl. Bd. IV, S. 340, Z. 11 v. u.*

Dimol. Acetonylacetonmonophenylhydrazon $(C_{12}H_{16}ON_2)_2 = [CH_3.C(:N.NH.C_6H_5).CH_2.CH_2.CO.CH_3]_2$. *B.* Durch 4—6-stdg. Einwirkung von 0,8 ccm conc. Salzsäure auf eine Lösung von 5 g Phenylhydrazin und 5,3 g Acetonylaceton (Spl. Bd. I, S. 532) in 50 g absolutem Alkohol (SMITH, MC COY, *B.* **35**, 2169). Aus dem Bisphenylhydrazon (s. u.) und Acetonylaceton in alkoholisch-salzsaurer Lösung (S., MC C.). — Prismatische Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 175,5°. Leicht löslich in Benzol, mässig löslich in siedendem Alkohol. Wird von kalter conc. Salzsäure in ein schwerer lösliches Isomeres (rechteckige Tafeln aus 95 Thln. siedendem Alkohol; Schmelzp.: 188°) umgewandelt.

***Acetonylacetonbisphenylhydrazon** $C_{18}H_{22}N_4 = CH_3.C(:N.NH.C_6H_5).CH_2.CH_2.C(:N.NH.C_6H_5).CH_3$ (*S. 781—782*). Die völlig reine Substanz verharzt beim Aufbewahren nicht (S., MC C., *B.* **35**, 2169).

Bisphenylhydrazon des 2-Methylpentandions(3,4) (vgl. Spl. Bd. I, S. 533) $C_{18}H_{22}N_4 = CH_3.C(:N.NH.C_6H_5).C(:N.NH.C_6H_5).CH(CH_3)_2$. Schwefelgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 117° (PAULY, LIECK, *B.* **33**, 503).

Anhydrid des 2-Methylpentanol(2)-dion(3,4)-Phenylhydrazoxims, Phenylhydrazon des Trimethylketodihydroisoxazols $C_{12}H_{15}ON_3 = \begin{matrix}(CH_3)_2C.C(N_2H.C_6H_5).C.CH_3 \\ O\text{———————}N\end{matrix}$.
Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Ligroïn). Schmelzp.: 140—141° (HARRIES, *A.* **319**, 241).

3-Phenylhydrazon des Heptandions(3,4) $C_{13}H_{18}ON_2 = CH_3.CH_2.C(:N_2H.C_6H_5).CO.CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Aus Propionylbutyryl in alkoholischer Lösung beim ½-stdg. Erhitzen mit Phenylhydrazinacetat auf dem Wasserbade (PONZIO, BORELLI, *G.* **32** I, 422). — Strohgelbe Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 91,5°. Löslich in den üblichen Solventien auch in der Kälte, ausser in Petroleumäther.

3-Oxim-4-Phenylhydrazon des Heptandions(3,4) $C_{13}H_{19}ON_3 = CH_3.CH_2.C(:N.OH).C(:N_2H.C_6H_5).CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Bei kurzem Erhitzen äquimolekularer Mengen von Isonitroso-Dipropylketon mit Phenylhydrazinacetat in alkoholischen Lösungen (P., B., *G.* **32** I, 424). — Fast weisse Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 185°. Löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Petroleumäther.

***Bisphenylhydrazon des Heptandions(3,4)** $C_{19}H_{24}N_4 = CH_3.CH_2.C(:N_2H.C_6H_5).C(:N_2H.C_6H_5).(CH_2)_2.CH_3$ (*S. 782*). *B.* Aus dem 3-Phenylhydrazon (s. o.) oder aus dem Propionylbutyryldioxim, beim Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin (P., B., *G.* **32** I, 422). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 108°.

3-Phenylhydrazon des Oktandions(2,3) $C_{14}H_{20}ON_2 = CH_3.C(:N_2H.C_6H_5).CO.(CH_2)_4.CH_3$. *B.* Aus dem 2-Phenylhydrazon-3-Oxim (S. 509) durch alkoholische Salzsäure (PONZIO, PRANDI, *G.* **28** II, 282). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 103—104°.

...Oktandions(2,3) $C_{14}H_{21}ON_3 = CH_3.C(:N_2H.C_6H_5)$.
...sprechenden Isonitrosoketon durch Phenylhydrazin
...ieln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 110°.
...dions(2,3) $C_{20}H_{26}N_4 = CH_3.C(:N_2H.C_6H_5).C(:N_2H.$
...nylhydrazon (S. 508) und Phenylhydrazin (Filetti,
...28 II, 283). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 117°

...andions(3,4) $C_{20}H_{26}N_4 = C_2H_5.C(:N_2H.C_6H_5).C(:N_2H.$
...verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 96—97° (F., Po., *G.*

...oktandions(4,5), **Dibutyrylosazon** $C_{20}H_{26}N_4 = C_3H_7.$
...H_7. *B.* Durch 2—3-stdg. Erwärmen von Butyroïn mit
... Natriumacetat in 50%igem Alkohol (Basse, Klinger, *B.*
...n (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 138° (B., K.);

... **2-Methylheptandions(3,6)** $C_{14}H_{20}ON_2 = (CH_3)_2CH.CO.$
... Aus ω-Dimethyl-Acetonylaceton und essigsaurem Phenyl-
...verhältniss (Posner, *B.* **34**, 3985). — Braunrothe Nadeln
... Schmelzp.: 55—57°. Löslich in Alkohol und Eisessig.
...s **2-Methylheptandions(5,6)** $C_{14}H_{20}ON_2 = CH_3.CO.C(:N_2H.$
... Durch Kochen des 5-Phenylhydrazon-6-Oxims (s. u.) mit
...Orenzio, de Gaspari, *G.* **28** II, 277). — Nadeln aus Alkohol.

...-Oxim des **2-Methylheptandions(5,6)** $C_{14}H_{21}ON_3 = CH_3.$
...$H_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isonitroso-Aethylisoamylketon und
..., *G.* **28** II, 276). — Fast weisse Blättchen (aus verdünntem
... 114°.

...n-7-Oxim des **2-Methyloktandions(6,7)** $C_{15}H_{23}ON_3 = CH_3.$
...$(CH_2)_3.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isonitroso-Aethylisohexylketon und
..., de Gaspari, *G.* **28** II, 278). — Blättchen aus Alkohol. Schmelz-

...azon des **2-Methyloktandions(6,7)** $C_{21}H_{28}N_4 = CH_3.C(:N_2H.C_6H_5).$
...$CH(CH_3)_2$. Schmelzp.: 133—134° (Filetti, P., *G.* **28** II, 268; P., de G.,

...razon des **2,7-Dimethyloktandions(4,5)**, **Diisovalerylosazon**
...$(:N.NH.C_6H_5).C(:N.NH.C_6H_5).C_4H_9$. *B.* Durch Kochen von Isovaleroïn
...nylhydrazin und Natriumacetat in alkoholischer Lösung (Basse, Klinger,
... Gelbliche Nadeln aus Alkohol, die am Licht nachdunkeln. Schmelz-
... K.); 163—164° (P., *G.* **31** I, 463).

...ylhydrazon des **Cyclopentandions(1,2)** $C_{11}H_{12}ON_2 =$
...$N.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Cyclopentanon(2)-Carbonsäure(1), welche man aus ihrem

... I, S. 257) durch Verseifung mit 5%iger Natronlauge bei Zimmertemperatur
... 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid in kalter schwefelsaurer Lösung (Dieck-
...317, 63). — Röthlichgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 203°. Schwer
... Alkohol, Aether und Benzol, leichter in Chloroform, unlöslich in Wasser.
...phenylhydrazon des **Cyclopentandions(1,2)** $C_{17}H_{18}N_4 =$
...$C:N.NH.C_6H_5$ / $C:N.NH.C_6H_5$ (*S. 782*). *B.* Aus dem Monophenylhydrazon (s. o.) und Phenyl-
... in alkoholischer Lösung (D., *A.* **317**, 64). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 146°.
...mutzig braune, allmählich grün werdende Lösung in conc. Schwefelsäure wird
...einen Tropfen $FeCl_3$-Lösung blauviolett gefärbt.

S. 782, Z. 7 v. u. die Structurformel muss lauten: $C_6H_8(:N_2H.C_6H_5)_2$.

...henylhydrazon des **1-Methylcyclohexandions(2,3)** $C_{19}H_{22}N_4 = CH_3.C_6H_7$
...$(:N_2H.C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem 1-Methylcyclohexandion(2,3) und Phenylhydrazinacetat in
...säure (Harries, *B.* **35**, 1178). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 152°.

...nylhydrazon des **Acetonylisocamphers** $C_{19}H_{26}ON_2 =$
...$H.CH_2.C(:N.NH.C_6H_5).CH_3$. Blättchen. Schmelzp.: 128—129° (Duden, Heynsius,
...60).

p-Bromphenylhydrazon des Acetonylisocamphers $C_{19}H_{25}ON_2Br$ = $C_8H_{14}<{CH.CH_2.C(:N.NH.C_6H_4Br).CH_3 \atop CO}$. Prismen. Schmelzpunkt: 154—156° (D., H., *B.* **34**, 3060).

Bisphenylhydrazon des Diketodimethyldihexahydrophenyls (vgl. Spl. Bd. I, S. 541) $C_{26}H_{34}N_4$ = $\left[\begin{array}{l} H_3C.C \text{———} \\ H_2C \quad CH_2 \\ H_2C \quad C(:N.NH.C_6H_5 \\ \quad CH_2 \end{array}\right]_2$. Blättchen. Schmelzp.: 213—215° (HARRIES, KAISER, *B.* **32**, 1822).

Bisphenylhydrazon des Bimenthyl(2,2')-dion(6,6') (vgl. Spl. Bd. III, S. 874) $C_{32}H_{46}N_4$ = $\left[\begin{array}{l} C_6H_5.NH.N:C \quad CH(CH_3).CH- \\ \qquad CH_2.CH(C_3H_7).CH_2 \end{array}\right]_2$. Schmelzp.: 260°. Sehr wenig löslich (HARRIES, STIRM, *B.* **34**, 1933).

Acetylbenzoyl-p-Bromphenylhydrazoxim $C_{15}H_{14}ON_3Br$ = $CH_3.C(:N.OH).C(:N_2H.C_6H_4Br).C_6H_5$. *B.* Aus Isonitrosopropiophenon (vgl. Spl. Bd. III, S. 112) und p-Bromphenylhydrazin (S. 422) (PONZIO, ROSSI, *G.* **30** II, 457). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 206—207°.

Acetylderivat des Acetylbenzoyl-α-Phenylhydrazoxims *(vgl. Hptw. Bd. IV, S. 783, Z. 17 v. o.)* $C_{17}H_{17}O_2N_3$ = $CH_3.C(:N.O.C_2H_3O).C(:N_2H.C_6H_5).C_6H_5$. *Darst.* Aus dem Hydrazoxim und Essigsäureanhydrid (P., R., *G.* **30** II, 454). — Gelbliche Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 184,5°. Geht bei der Behandlung mit Soda in Methylphenyl-N Phenylosotriazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1162) über. Durch HgO entsteht 3,4-Endooxy-2,5-Diphenyl-4-Methyl-1,2,3-Triazolin (Spl. zu Bd. IV, S. 1162).

Benzoylaceton-Phenylhydrazon *s. Hptw. Bd. IV, S. 784.*

α-Dicarvelonbisphenylhydrazon (vgl. Spl. Bd. III, S. 212) $C_{32}H_{42}N_4$ = $C_{20}H_{30}(N_2H.C_6H_5)_2$. Das Hydrazon aus inact. Dicarvelon zersetzt sich um 200° vor dem Schmelzen, ist fast unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in Chloroform und warmem Eisessig und zersetzt sich beim Umkrystallisiren (WALLACH, *A.* **305**, 226). Das Hydrazon aus activem Dicarvelon schmilzt nach WALLACH bei 215° unter Zersetzung, nach HARRIES, KAISER, *B.* **32**, 1323 bei 271° unter Zersetzung (rasch erhitzt).

***αγ*-Diketohydrinden-Bisphenylhydrazon** *(S. 784). Vgl. dazu auch den Artikel* **„Phenylhydrazoindonphenylhydrazon"**, *S. 504.*

Phen-1,5-Diketoheptamethylen-Bisphenylhydrazon (vgl. Spl. Bd. III, S. 216) $C_{23}H_{22}N_4$ = $C_6H_4<{C(:N.NH.C_6H_5).CH_2 \atop C(:N.NH.C_6H_5).CH_2}>CH_2$. Gelblicher Niederschlag, der sich beim Umkrystallisiren leicht zersetzt. Schmelzp.: 190°. Sehr wenig löslich in Alkohol, leichter in Benzol, sehr leicht in Essigester und $CHCl_3$ (DIECKMANN, *B.* **32**, 2232).

*Derivate des Benzils *(S. 784—785).* ***Benzilmonophenylhydrazon** $C_{20}H_{16}ON_2$ = $C_6H_5.C(:N_2H.C_6H_5).CO.C_6H_5$ *(S. 784). B.* Man trägt in die alkoholische Lösung von 1 g Benzil (vgl. Spl. Bd. III, S. 221) allmählich 1,6 g gepulvertes Phenylhydrazinchlorhydrat ein und erwärmt ½—¾ Stunde (BAMBERGER, GROB, *B.* **34**, 531 Anm.) — Wahrscheinlich monoklin (DEECKE). Schmelzp.: 135° (corr.) (BILTZ, *A.* **305**, 173). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, MANN, *B.* **33**, 1303.

Benzil-p-Nitrophenylhydrazon $C_{20}H_{15}O_3N_3$ = $C_6H_5.CO.C(:N.NH.C_6H_4.NO_2).C_6H_5$. *B.* Aus Benzil (vgl. Spl. Bd. III, S. 221) und der berechneten Menge p-Nitrophenylhydrazin (S. 422) in essigsaurer Lösung (BI., WEISS, *B.* **35**, 3521). — Dunkelorangefarbene Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 192—193°. Lösung in alkoholischem Kali tief rothviolett.

S. 784, Z. 2 v. u. statt: „G. **34**" *lies: „G.* **24**".

***Benziloximphenylhydrazon** $C_{20}H_{17}ON_3$ = $C_6H_5.C(:N.OH).C(:N.NH.C_6H_5).C_6H_5$ *(S. 785).* Durch Oxydation mit HgO entsteht Triphenyl-Endooxytriazolin (S. 511) (PONZIO, *G.* **30** II, 462).

***Benzilosazone** $C_{26}H_{22}N_4$ *(S. 785).* **β-Benzilosazon** $\begin{array}{l} C_6H_5.C\text{——}C.C_6H_5 \\ C_6H_5.NH\ \ddot{N} \quad \ddot{N}.NH.C_6H_5 \end{array}$ *(S. 785, Z. 22 v. o.).* Schmelzp.: 234—235° (corr.) (BI., *A.* **305**, 173). Schmelzp.: 235—236° (unkorr.) (HA., G., *B.* **34**, 631). Wird von Essigsäureanhydrid bei 135° in Triphenylosotriazol (S. 511) übergeführt (BI., W., *B.* **35**, 3519).

S. 785, Z. 26 v. u. statt: „Anm. **14**" *lies: „Anm.* **16**".

S. 785, Z. 27 v. u. statt „Dehydrobenzoylphenylhydrazon" lies: „α-Benzilosazon".

S. 785, Z. 29 v. u. statt „$(C_{14}H_{10}N)_2$" lies: „$(C_{14}H_{10}N)_2$".

α-Benzilosazon (Syn-Osazon) $C_6H_5.C(:N.NH.C_6H_5)$ — $C(:N.NH.C_6H_5).C_6H_5$. *B.* Entsteht neben Dibenzaldiphenylhydrotetrazon (S. 481) bei der Oxydation von Benzalphenylhydrazin (S. 480—481) mit Jod und alkoholischer Kalilauge (Ingle, Mann, *Soc.* **67**, 611). Bei der Einwirkung von Isoamylnitrit und Natriumäthylat auf Benzaldehydphenylhydrazon, neben anderen Producten (Ba., Pemsel, *B.* **36**, 62). Durch Oxydation vermittelst eines Luftstromes aus Benzalphenylhydrazin in alkoholisch-alkalischer Lösung (Bi., *A.* **305**, 171). — Gelbe Nadeln. Quadratisch oder rhombisch (Deecke). Schmilzt bei sehr raschem Erhitzen bei 218°, bei mässig schnellem Erhitzen bei 214—215° (uncorr.), bei langsamem Erhitzen bei 205—210° (uncorr.) (Ba., G., *B.* **34**, 531). Schwer löslich in kaltem Eisessig und Alkohol, leicht in Benzol. 100 Thle. Aceton lösen bei 18—19° 1,65 Thle. Geht durch Kochen mit Phenylhydrazin oder Bernsteinsäureester, sowie durch Erhitzen mit Alkohol auf 200° in β-Benzilosazon (s. o.) über. Beim Schütteln mit Vitriolöl entstehen: Benzil, Benzaldehyd, Triphenylosotriazon (s. u.), NH_3 und Anilin.

***Triphenylosotriazon, 2,4,5-Triphenyltriazol(1,2,3)** $C_{20}H_{15}N_3$ = $C_6H_5.C:N$—$C_6H_5.C:N$ >$N.C_6H_5$ (*S. 785*). *B.* Als Nebenproduct beim Erhitzen von β-Benzilosazon (S. 510) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Bi., *A.* **305**, 179). Durch 7—8-stdg. Erhitzen von β-Benzilosazon mit Acetanhydrid auf 135°, neben Anilin (Bi., W., *B.* **35**, 3519). Aus Triphenyl-1,5-Endooxytriazolin (s. u.) durch Reductionsmittel (Po., *G.* **30** II, 463).

S. 785, Z. 19 v. u. statt: „Benzilosazon" lies: „β-Benzilosazon".

Derivate *s. Spl. zu Bd. IV, S. 1186.*

2,4,5-Triphenyl-3,4-Endooxytriazolin(1,2,3) $C_{20}H_{15}ON_3$ = $C_6H_5.C$—N(—O—) / $C_6H_5.C$—N >$N.C_6H_5$. Aus dem Benziloximphenylhydrazon (S. 510) durch HgO (Po., *G.* **30** II, 462). — Nadeln aus Aceton. Schmelzp.: 169°. Zeigt keine basischen Eigenschaften. Wird durch Reductionsmittel in Triphenylosotriazon (s. o.) verwandelt.

S. 785, Z. 14 v. u. hinter Klimont schalte ein: „Dissertation".

Hexanitrotriphenylosotriazon $C_{20}H_9O_{12}N_9$ = $C_{20}H_9(NO_2)_6N_3$. *B.* Aus Triphenylosotriazon (s. o.) durch conc. Salpetersäure und Schwefelsäure (Po., *G.* **30** II, 464). — Gelbe Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 205—206°.

(β?)-Benzil-p-Bromosazon $C_{26}H_{20}N_4Br_2$ = $[C_6H_5.C(:N_2H.C_6H_4Br)-]_2$. *B.* Aus Benzil und p-Bromphenylhydrazin (S. 422) in essigsaurer Lösung beim Kochen (Bi., Sieden, *A.* **324**, 315). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 233°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in Alkohol, kaum löslich in Wasser.

Benzil-p-Nitroosazon $C_{26}H_{20}O_4N_6$ = $C_6H_5.C(:N.NH.C_6H_4.NO_2).C(:N.NH.C_6H_4.NO_2).C_6H_5$. *B.* Aus Benzil oder dessen p-Nitrophenylhydrazon (S. 510) und p-Nitrophenylhydrazin in Eisessig (Hyde, *B.* **32**, 1815; Bi., W., *B.* **35**, 3521). — Gelbes krystallinisches Pulver (aus Pyridin + Aether). Schmelzp.: 290°. Schwer löslich, ausser in Pyridin und Nitrobenzol.

Tartrazinartige Farbstoffe aus Benzil und Arylhydrazinsulfonsäuren vgl. R. Meyer, D.R.P. 45272; *Frdl.* II, 477.

Monoacetyl-Benzilosazone $C_{28}H_{24}ON_4$. α-Verbindung $C_6H_5.C(:N.N(CO.CH_3).C_6H_5)$ — $C(:N.NH.C_6H_5).C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von α-Benzilosazon (s. o.) mit Acetanhydrid (Bi., *A.* **305**, 176). — Schwach gelblichweisse amorphe Masse. Schmelzp.: 80—90°. Sehr leicht löslich in Chloroform und CS_2, leicht in Aceton und Ligroïn, schwer in Alkohol. Lässt sich durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat weder weiter acetyliren noch in die Acetylverbindung des β-Osazons (s. u.) umlagern.

β-Verbindung $C_6H_5.C(:N.N(CO.CH_3).C_6H_5)$—$C(:N.NH.C_6H_5).C_6H_5$. *B.* Neben Triphenylosotriazon (s. o.) beim Erhitzen von β-Benzilosazon (S. 510) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Bi., *A.* **305**, 178). — Blättchen (aus Benzol und Alkohol) Schmelzp.: 183—185° (corr.).

Diacetyl-Benzil-p-nitroosazon $C_{30}H_{24}O_6N_6$ = $[C_6H_5.C(:N.N(CO.CH_3).C_6H_4.NO_2)-]_2$. *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von 1 g Benzil-p-Nitroosazon (s. o.) mit 10 g Acetanhydrid auf 140—145° (Bi., W., *B.* **35**, 3522). — Zugespitzte Nädelchen aus Alkohol; flache Nädelchen oder Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 244°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, kaum löslich in Aether.

Salicilosazone $C_{26}H_{22}O_2N_4$. Salicil-α-Osazon

$$\begin{array}{ll} OH.C_6H_4.C \text{———} & C.C_6H_4.OH \\ \quad \ddot{N}.NH.C_6H_5 & C_6H_5.NH.\ddot{N} \end{array}$$

B. Durch Oxydation von Salicylaldehyd-phenylhydrazon (S. 491) in alkoholisch-wässeriger Lösung mittels eines Luftstromes bei Gegenwart von Alkali und bei gewöhnlicher Temperatur (Bı., *A.* **305**, 179). — Mikroskopische Täfelchen (aus Aethylacetat und Eisessig). Schmelzp.: 227—228° (corr.). Löslich in heissem Nitrobenzol, leicht löslich in Aethylacetat und Eisessig. Wird durch Erwärmen auf 150° oder beim Erhitzen der Lösung in Nitrobenzol in das β-Osazon (s. u.) umgelagert. Kann durch HCl nicht gespalten werden, beim Sieden mit alkoholischer Kalilauge tritt Zersetzung ein.

Salicil-β-Osazon

$$\begin{array}{ll} HO.C_6H_4.C\text{—} & C.C_6H_4.OH \\ C_6H_5.NH.\ddot{N} & \ddot{N}.NH.C_6H_5 \end{array}$$

B. Aus dem α-Osazon (s. o.) durch Erwärmen auf 150° oder durch Sieden der Lösung des α-Osazons in Nitrobenzol (Bı., *A.* **305**, 180). — Kleine Blättchen (aus Nitrobenzol und Alkohol). Monoklin (Deecke). Schmelzp.: 281—282° (corr.), bei langsamem Erwärmen 278°. Löslich in Aethylacetat. Wird durch HCl nicht gespalten, beim Sieden mit alkoholischer Kalilauge tritt Zersetzung ein.

Salicil-p-Bromosazon $C_{26}H_{20}O_2N_4Br_2$ = [HO.C_6H_4.C(:N_2H.C_6H_4Br)—]$_2$. α-Verbindung. *B.* Neben der β-Form (s. u.) bei der Oxydation des Salicylaldehyd-p-Bromphenylhydrazons (S. 491) in alkoholisch-alkalischer Lösung durch Luftsauerstoff (Bı., S., *A.* **324**, 316). — Gelblichweisse Prismen (aus Nitrobenzol + Ligroïn). Schmelzp.: 238°. Leicht löslich in Chloroform und Nitrobenzol, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Ligroïn und Wasser. Lässt sich durch Kochen mit Chloroform oder Nitrobenzol nicht in die β-Form umlagern.

β-Verbindung. *B.* Siehe oben das α-Osazon. — Undeutliche hellgelbe Kryställchen (aus Nitrobenzol). Schmelzp.: 282°. Fast unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Nitrobenzol (Bı., S., *A.* **324**, 316).

Triacetyl-Salicil-β-osazon $C_{32}H_{28}O_5N_4$. *B.* Aus Salicil-α-Osazon (s. o.) durch ½-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid (Bı., *A* **305**, 184; Bı., Arnr, *A.* **321**, 11). — Giebt bei der Verseifung Salicil-β-Osazon (s. o.).

Triacetyl-Salicil-α-p-bromosazon $C_{32}H_{26}O_5N_4Br_2$. *B.* Aus Salicil-α-p-Bromosazon (s. o.) beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Bı., S., *A.* **324**, 318). — Weisse Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 156°.

Tetraacetyl-Salicil-α-osazon $C_{34}H_{30}O_6N_4$ = {CH_3.CO.O.C_6H_4.C[:N.N(CO.CH_3).C_6H_5]—}$_2$. *B.* Durch 6-stdg. Kochen von 3 g Salicil-α-Osazon (s. o.) mit 20 g Acetanhydrid + 3 g Kaliumacetat; beim Extrahiren des Products mit Essigester bleibt die Hauptmenge der gleichzeitig entstandenen β-Verbindung (s. u.) zurück (Bı., W., *B.* **35**, 3523). — Schmelzp.: 194—195°.

Tetraacetyl-Salicil-β-osazon $C_{34}H_{30}O_6N_4$ = {CH_3.CO.O C_6H_4.C[:N.N(CO.CH_3).C_6H_5]—}$_2$. *B.* Durch Acetyliren des Salicil-β-Osazons (s. o.) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Bı., *A.* **305**, 185). — Gelbe Krystalle (aus Aethylacetat), wahrscheinlich tetragonal (Stolley). Schmelzp.: 244° (corr.) (unter Zersetzung). Löslich in viel Aethylacetat.

Tetraacetyl-Salicil-β-p-bromosazon $C_{34}H_{28}O_6N_4Br_2$ = {CH_3.CO.O.C_6H_4.C[:N.N(CO.CH_3).C_6H_4Br]—}$_2$. *B.* Aus Salicil-β-p-Bromosazon (s. o.) beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Bı., S., *A.* **324**, 319). — Weisse sechsseitige Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 233°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Wasser.

Anisilosazone, Di-p-methoxybenzilosazone $C_{28}H_{26}O_2N_4$. Anisil-α-Osazon

$$\begin{array}{ll} H_3C.O.C_6H_4.C \text{———} & C.C_6H_4.O.CH_3 \\ \quad \ddot{N}.NH.C_6H_5 & H_5C_6.NH.\ddot{N} \end{array}$$

B. Aus Anisaldehydphenylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 760) durch Oxydation mittels eines Luftstromes in verdünnter alkoholischer, schwach alkalischer Lösung, bei höchstens 80° (Bı., Wiernands, *A.* **308**, 6). — Blassgelbe Nädelchen (aus Chloroform und Alkohol). Schmelzp.: 171° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in heissem Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Ligroïn. Färbt sich am Tageslicht bräunlichroth, entfärbt sich wieder im Dunkeln. Geht beim Kochen mit Eisessig oder beim Erhitzen mit Phenylhydrazin oder Aethylbenzoat in Anisil-β-Osazon (s. u.) über.

Anisil-β-Osazon

$$\begin{array}{ll} CH_3.O.C_6H_4.C\text{—} & C.C_6H_4.O.CH_3 \\ C_6H_5.NH.\ddot{N} & \ddot{N}.NH.C_6H_5 \end{array}$$

B. Aus Anisil (Spl. Bd. III, S. 224) und Phenylhydrazinchlorhydrat in alkoholischer Lösung oder durch Erhitzen von Anisil-α-Osazon (s. o.) mit Eisessig, Phenylhydrazin oder Aethylbenzoat (Bı., Wı., *A.* **308**, 8). — Gelbliche Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 197°. Schwer löslich in Alkohol und

Inhaltsverzeichniss der vierundfünfzigsten Lieferung,

entsprechend Bd. IV, S. 686—785 des Hauptwerkes.

…ÄNDE

…UCHS

…HEN CHEMIE

VON

F. BEILSTEIN.

HERAUSGEGEBEN VON DER

…TSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT,

REDIGIRT VON

PAUL JACOBSON.

FÜNFUNDFÜNFZIGSTE LIEFERUNG

(ERGÄNZUNGSBAND IV, LIEFERUNG 9).

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

COMMISSIONSVERLAG VON LEOPOLD VOSS IN HAMBURG.

1905.

Benachrichtigung! Die P. T. Abonnenten, welche die Ergänzungsbände als Mitglieder der …tschen chemischen Gesellschaft beziehen, wollen gefl. bei **Adressen-Veränderungen** über … neue Adresse der **Verlagsbuchhandlung Leopold Voss** (Hamburg, Hohe Bleichen 34) genaue Mittheilung …hen. Nur hierdurch können Unregelmässigkeiten in der Zustellung der Lieferungen vermieden werden.

Reclamationen beliebe man an die **Geschäftsstelle der Deutschen chemischen Gesellschaft** (Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4) zu richten

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

ERGÄNZUNGSBÄNDE

ZUR DRITTEN AUFLAGE DES

HANDBUCHS

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

F. BEILSTEIN.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDIGIRT VON

PAUL JACOBSON.

FÜNFUNDFÜNFZIGSTE LIEFERUNG

(ERGÄNZUNGSBAND IV, LIEFERUNG 9).

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

COMMISSIONSVERLAG VON LEOPOLD VOSS IN HAMBURG.

1905.

Phenylhydrazon (S. 494) und 30 g KOH in 250 g Alkohol und 150 g Wasser, fällt die Reactionsflüssigkeit mit verdünnter Salzsäure und conc. Natriumacetatlösung aus, trocknet den Niederschlag auf Thon, lässt ihn eine Woche lang mit Eisessig stehen und krystallisirt aus Nitrobenzol + Alkohol um (Bi., A., *A.* **321**, 26). — Ponceaurothe Prismen oder lanzettliche Blättchen. Schmelzp.: 211°. Löslich in Nitrobenzol, sehr wenig löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und CS_2. Löslich in conc. Schwefelsäure mit schwach grüner Farbe, die bald in Blau umschlägt, beim Erwärmen braun und auf Wasserzusatz sodann gelb wird. Geht durch Auflösen in Aetzalkalilauge und Wiederausfällen mit Säure in das Osazon vom Schmelzp.: 130° (s. u.) über.

Osazon vom Schmelzp.: 130°. *B.* Durch Umlagerung des Osazons vom Schmelzpunkt: 211° (s. o.) mittels Auflösen in Aetzalkalilauge und Wiederausfällen mit Säure. Entsteht auch direct bei der Luftoxydation des 3-Nitro-4-oxybenzaldehyd-Phenylhydrazons (S. 494) und war bisweilen das einzige Oxydationsproduct (Bi., A., *A.* **321**, 27). — Braunröthliches mikrokrystallinisches Pulver (aus Eisessig + Wasser). Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in Eisessig, löslich in Benzol, Chloroform und CS_2, unlöslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Löslich in conc. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Erwärmen dunkelbraun und auf Wasserzusatz sodann braunroth wird. Geht durch Erwärmen seiner Eisessiglösung oder durch längeres Schütteln der kalt bereiteten Lösung in das Osazon vom Schmelzp.: 211° (S. 513—514) über.

Osazon vom Schmelzp.: 245°. *B.* Entstand in einigen Fällen bei der Luftoxydation einer alkalischen, verdünnten alkoholischen Lösung des 3-Nitro-4-oxybenzaldehyd-Phenylhydrazons (S. 494) (Bi., A., *A.* **321**, 29). — Tiefponceaurothes, mikrokrystallinisches Pulver (aus Nitrobenzol + Alkohol). Schmelzp.: 245°. Löslich in Nitrobenzol, nahezu unlöslich in allen übrigen organischen Lösungsmitteln. Löslich in conc. Schwefelsäure mit purpurrother Farbe, die bald über Braunroth in Braun übergeht. Bildet mit alkoholischer Kalilauge ein sehr wenig lösliches, auf Wasserzusatz leicht lösliches Kaliumsalz.

Triacetyl-Dinitrodioxybenzilosazon $C_{32}H_{26}O_9N_6$. *B.* Durch gelinde und energische Acetylirung des Osazons vom Schmelzp.: 130° (s. o.) (Bi., A., *A.* **321**, 31). — Gelbbräunliche Krystalle. Schmelzp.: 248° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Benzol und Eisessig, unlöslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und CS_2. Liefert bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge das Osazon vom Schmelzp.: 130°.

Tetraacetyl-Dinitrodioxybenzilosazon $C_{34}H_{28}O_{10}N_6$. *B.* Durch gelinde oder energische Acetylirung des Osazons vom Schmelzp.: 211° (S. 513—514) (Bi., A., *A.* **321**, 30). — Gelbbraune Blättchen. Schmelzp.: 239° (unter Zersetzung). Löslich in Benzol und Eisessig, unlöslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und CS_2. Liefert bei kalter Verseifung mit alkoholischer Kalilauge das Osazon vom Schmelzp.: 130° (s. o.).

Vanillilosazone $C_{28}H_{26}O_4N_4 = (CH_3.O)(HO)C_6H_3.C(:N_2H.C_6H_5).C(:N_2H.C_6H_5).C_6H_3(OH)(O.CH_3)$. α-Osazon. *B.* Durch 5-stdg. Einleiten von Luft in eine auf −11° bis −15° abgekühlte Lösung von 6 g Vanillinphenylhydrazon (S. 496) und 1,2 g KOH in 180 g Alkohol und 15 g Wasser und Ausfällen der Reactionsflüssigkeit mit verdünnter Salzsäure und conc. Natriumacetatlösung (Biltz, Amme, *A.* **321**, 23). — Hellgelbe mikroskopische Blättchen. Schmelzp.: 155° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Aether, Ligroïn und Wasser.

β-Osazon. *B.* Durch Oxydation von Vanillinphenylhydrazon (S. 496) in alkoholischer, mit wässeriger Kalilauge versetzter Lösung, mittels eines Luftstromes bei Zimmertemperatur (B., Wienands, *A.* **308**, 14; vgl. *A.* **321**, 23 Anm.). — Mikroskopische weisse Nädelchen (aus Acetessigester und Alkohol). Schmelzp.: 199—200° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in warmem Acetessigester und Nitrobenzol. Giebt mit HCl ein in Wasser leicht lösliches, leicht zersetzliches Additionsproduct. Lässt sich nicht in ein stereoisomeres Osazon umwandeln. Die Phenylhydrazinreste sind nicht durch Erhitzen mit verdünnten Säuren abzuspalten.

Vanillil-p-Bromosazon $C_{28}H_{24}O_4N_4Br_2 = [(CH_3.O)(HO)C_6H_3.C(:N_2H.C_6H_4Br)-]_2$. *B.* Aus Vanillin-p-Bromphenylhydrazon (S. 496) durch Oxydation mittels Luftsauerstoffs in alkoholisch-alkalischer Lösung (B., Sieden, *A.* **324**, 320). — Gelblichweisse Prismen (aus Eisessig + 50%igem Alkohol). Schmelzp.: 165° (unter Zersetzung). Löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroïn und Wasser.

Vanillil-p-Nitroosazon $C_{28}H_{24}O_8N_6 = [(CH_3.O)(HO)C_6H_3.C(:N_2H.C_6H_4.NO_2)-]_2$. *B.* Aus Vanillin-p-Nitrophenylhydrazon (S. 496) durch Oxydation mittels Luftsauerstoffs in alkoholisch-alkalischer Lösung (B., S., *A.* **324**, 323). — Mikroskopische gelbrothe Nädelchen (aus Nitrobenzol). Schmelzp.: 247°. Unlöslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Ligroïn und Wasser, löslich in Nitrobenzol.

Triacetyl-Vanillil-p-bromosazon $C_{34}H_{30}O_7N_4Br_2$. Farblose Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 201° (B., S., *A.* **324**, 321).

Triacetyl-Vanillil-p-nitroosazon $C_{34}H_{30}O_{11}N_6$. Gelbe rhombische Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 280°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, sehr wenig in Ligroïn und Wasser (B., S., *A.* **324**, 324).

Piperilosazone $C_{28}H_{22}O_4N_4 = CH_2:O_2:C_6H_3.C(:N_2H.C_6H_5).C(:N_2H.C_6H_5).C_6H_3:O_2:CH_2$. α-Osazon. *B.* Beim Durchleiten von Luft durch eine mit wässeriger Kalilauge versetzte siedende alkoholische Lösung von Piperonalphenylhydrazon (S. 497) (B., W., *A.* **308**, 9). — Mikroskopische gelbliche Nädelchen (aus Benzol und Alkohol). Schmelzp.: 183—184° (Zersetzung). Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in heissem Benzol. Färbt sich am Lichte bräunlichroth und entfärbt sich im Dunkeln wieder. Geht durch Kochen mit Phenylhydrazin in das Piperil-β-Osazon (s. u.) über.

β-Osazon. *B.* Beim Kochen von Piperil-α-Osazon (s. o.) mit Phenylhydrazin oder aus Piperil (Spl. Bd. III, S. 224) durch Kochen mit Phenylhydrazin und Eisessig (B., W., *A.* **308**, 10). Aus dem Dipiperonaldiphenylhydrotetrazon (S. 497) durch Erwärmen mit Benzoylchlorid auf 80—85°, oder durch 1-stg. Erhitzen mit conc. alkoholischer Kalilauge (Minunni, Angelico, *G.* **29** II, 432). — Gelbliche nadelförmige Krystalle. Schmelzp.: 210° bis 212°, bei schnellerem Erhitzen 218—219° (M., An.); 219—220° (B., W.). Zerfällt bei der Trockendestillation in Anilin und Phenyl-Bismethylendioxyphenyltriazol (s. u.) (M., An., *G.* **29** II, 430). Verhält sich gegen Lösungsmittel wie das α-Osazon. Färbt sich am Lichte bräunlichroth und entfärbt sich wieder im Dunkeln (B., W., *A.* **308**, 12).

2-Phenyl-4,5-Bismethylendioxyphenyltriazol(1,2,3) $C_{22}H_{15}O_4N_3$ =

$$\begin{matrix} CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3.C:N \\ | \\ CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3.C:N \end{matrix}{>}N.C_6H_5$$

B. Bei vorsichtiger Destillation von Piperil-β-Osazon (s. o.) (M., An., *G.* **29** II, 433). — Weisse Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 153—155°.

S. 785, Z. 3 v. u. statt: „$C_{22}H_{18}N_2$" *lies:* „$C_{22}H_{18}N_2O$".

Tetraphenyltetracarbazon $C_{28}H_{24}N_4 = \begin{matrix} CH_2.C(C_6H_5):N.N.C_6H_5 \\ \vdots \\ CH_2.C(C_6H_5):N.N.C_6H_5 \end{matrix}$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1291.*

Digallacylphenylosazon $C_{26}H_{22}O_6N_4 + C_2H_5OH = [C_6H_2(OH)_3.C(:N.NH.C_6H_5).CH_2-]_2 + C_2H_5.OH$. *B.* Beim Kochen von Digallacyl (Spl. Bd. III, S. 229) mit Phenylhydrazin und Alkohol bis zur völligen Lösung (v. Georgievics, *M.* **20**, 459). — Schwach gelbe Nadeln aus Alkohol, bei 190° sich schwärzend, bei 206—207° sich zersetzend.

Cuminil-β-Osazon $C_{32}H_{34}N_4 = C_3H_7.C_6H_4.C(:N_2H.C_6H_5).C(:N_2H.C_6H_5).C_6H_4.C_3H_7$. *B.* Durch Oxydation des Cuminolphenylhydrazons (S. 489) in alkoholisch-alkalischer Lösung mittels Durchleitens von Luft oder aus Cuminil (Hptw. Bd. III, S. 301) und Phenylhydrazinchlorhydrat (Biltz, Wienands, *A.* **308**, 3). — Mikroskopische blassgelbe Kryställchen (aus Chloroform und Alkohol). Schmelzp.: 253° (geringe Zersetzung). Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in heissem Benzol, unlöslich in Petroleumäther. Färbt sich im directen Sonnenlichte hellziegelroth, wird aber im Dunkeln wieder farblos. Lässt sich weder durch Erhitzen für sich noch mit hochsiedenden Lösungsmitteln in ein höher schmelzendes Isomeres umlagern.

2-o-Tolyl-1,3-diketohydrinden-Phenylhydrazon $C_{22}H_{18}ON_2$ =

$C_6H_4{<}^{C(:N.NH.C_6H_5)}_{CO}{>}CH.C_6H_4.CH_3$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 173—174° (Goldberg, *B.* **33**, 2820).

2- oder 3-Benzoylfluorenon-Phenylhydrazon $C_{26}H_{18}ON_2 = C_{20}H_{12}O:N.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 2- oder 3-Benzoylfluorenon mit überschüssigem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung (Fortner, *M.* **23**, 928). — Tiefcitronengelbe Nadeln (aus 96%igem Alkohol). Schmelzp.: 183°.

2- oder 3-Benzoylfluorenon-Bisphenylhydrazon $C_{32}H_{24}N_4$ =

$C_6H_5.NH.N:C{<}\begin{matrix} C_6H_3-C.C_6H_5 \\ \vdots \qquad \ddot{} \\ C_6H_4 \quad N.NH.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Kochen einer Lösung von 2- oder 3-Benzoylfluorenon in Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (F., *M.* **23**, 927). — Gelbe Krystalle (aus CH_3OH). Schmelzp.: 83°.

4-Benzoylfluorenon-Phenylhydrazon $C_{26}H_{18}ON_2 = C_{20}H_{12}O:N.NH.C_6H_5$ (vgl. Spl. Bd. III, S. 238). *B.* Aus dem Diketon durch Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (Götz, *M.* **23**, 36). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol mit etwas Chloroform). Schmelzp.: 171—173°.

S. 787, Z. 7 v. o. die Structurformel muss lauten:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C\text{—}CH.C_6H_5 \\ C_6H_5.\overset{..}{C}\quad \overset{.}{C}(OH).C_6H_5\ (?) \\ \qquad\ \diagdown\diagup \\ \qquad\ N.NH.C_6H_5 \end{array}$$

Derivate der Triketone (S. 787—788).

***3-Phenylhydrazon des Pentantrions(2,3,4), Benzolazo-Acetylaceton** $C_{11}H_{12}O_2N_2$ $= (CH_3.CO)_2C:N_2H.C_6H_5$ (*S. 787*). *Darst.* Man vermischt eine Lösung von 40 g Acetylaceton (Spl. Bd. I, S. 530) in Wasser mit einer kaltgesättigten Lösung von 210 g Natriumacetat und giebt eine aus 37 g Anilin bereitete Benzoldiazoniumchloridlösung hinzu (Bülow, Schlotterbeck, *B.* **35**, 2188). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 90°. Löslich mit gelber Farbe in Natronlauge, sowie in conc. Schwefelsäure. Zeigt die Bülow'sche Reaction (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 661, Z. 13—16 v. o.) nicht. Zersetzt sich beim Kochen mit 15%iger Natronlauge in eine Verbindung $C_{15}H_{16}O_4$ vom Schmelzp.: 186° und Anilin, beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in 1-Phenyl-3,5-Dimethyl-4-Benzolazopyrazol (Hptw. Bd. IV, S. 1477, Z. 11 v. u.).

Nitroderivate *s. Spl. zu Bd. IV, S. 1477.*

2,4-Bisphenylhydrazon des Pentantrions $C_{17}H_{18}ON_4 = [CH_3.C(:N.NH.C_6H_5)]_2CO$ (vgl. Sachs, Röhmer, *B.* **35**, 3309). *B.* Aus Phenylhydrazin und Pentantrion in wässerig-alkoholischer Lösung (Sa., Barschall, *B.* **34**, 3053). — Orangefarbene Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 156° (Zersetzung). Sehr leicht löslich in Aceton, unlöslich in Wasser (Sa., R., *B.* **35**, 3311). Reagirt weder mit Phenylhydrazin, noch mit Semicarbazid.

Phenylhydrazinderivat des Hexanol(4)-trions(2,3,5) *s.* **„1-Methyl-3-Acetyl-2-Isoxazolonoximphenylhydrazon"**, *Hptw. Bd. IV, S. 768 (Formelberichtigung dazu im Spl. Bd. IV, S. 500).*

S. 787, Z. 14 v. u. statt: „$C_{18}H_{22}N_4O$" lies: „$C_{19}H_{22}N_4O$".

Phenylhydrazon des Cyclopentantrions, Benzolazo-1,2-Diketopentamethylen $C_{11}H_{10}O_2N_2 = CH_2<\begin{array}{l}C(.N:N.C_6H_5):C.OH \\ CH_2 \qquad\qquad\quad \overset{.}{C}O\end{array}$ oder $CH_2<\begin{array}{l}C(:N.NH.C_6H_5).CO \\ CH_2\text{————}\overset{.}{C}O\end{array}$. *B.* Aus Diketopentamethylen (Spl. Bd. I, S. 534—535) und Benzoldiazoniumchlorid in essigsaurer Lösung (Dieckmann, *B.* **35**, 3212). — Krystallinischer ziegelrother Niederschlag. Schmelzp.: ca. 130°. Lösung in Alkohol, Eisessig und Essigester rothgelb. Leicht löslich in Alkalien. Leicht zersetzlich. Zeigt die Bülow'sche Reaction.

Monophenylhydrazon des Methylphenyltriketons $C_{16}H_{14}O_2N_2 = CH_3.C(:N.NH.C_6H_5).CO.CO.C_6H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung auf Methylphenyltriketon oder dessen Hydrat in der Kälte (Sachs, Röhmer, *B.* **35**, 3316). — Dunkelrothe rhombische Prismen aus Methylalkohol. Schmelzp.: 167°. Leicht löslich in Alkoholen, Chloroform, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroïn. Liefert mit o-Phenylendiamin das Phenylhydrazon des Phenylacetochinoxalins (Spl. zu Bd. IV, S. 1037).

Als ein stellungsisomeres Monophenylhydrazon des Methylphenyltriketons kann das **Benzolazo-Benzoylaceton** $C_6H_5.CO.C(:N.NH.C_6H_5).CO.CH_3$ (*Hptw. Bd. IV, S. 1480, Z. 5 v. o.) aufgefasst werden. Derivate desselben s. im Spl. zu Bd. IV, S. 1480.*

Als **Phenylhydrazon eines Triketooktohydrophenanthrens** *kann das* **Benzolazodiketooktohydrophenanthren** (*Hptw. Bd. IV, S. 1480) betrachtet werden.*

***Diphenyltriketonphenylhydrazon** $C_{21}H_{16}O_2N_2$ (*S. 788) hat vermuthlich die Structur* $C_6H_5.CO.CO.C(:N.NH.C_6H_5).C_6H_5$, *da es verschieden ist vom Benzolazo-Dibenzoylmethan (Hptw. Bd. IV, S. 1480).*

Phenylhydrazon des 3,5-Dimethoxydiphenyltriketons $C_{23}H_{20}O_4N_2 = (CH_3.O)_2C_6H_3.CO.C(:N.NH.C_6H_5).CO.C_6H_5$. *B.* Aus 3,5-Dimethoxybenzoylacetophenon und Benzoldiazoniumchlorid-Lösung unter Zusatz von Natriumacetat (Bülow, Riess, *B.* **35**, 3904). — Schmelzp.: 108°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die durch Oxydationsmittel zerstört wird.

Phenylhydrazon des 2,4,6-Trimethoxydiphenyltriketons $C_{24}H_{22}O_5N_2 = (CH_3O)_3C_6H_2.CO.C(:N.NH.C_6H_5).CO.C_6H_5$. *B.* Aus 2,4,6-Trimethoxybenzoylacetophenon (Spl. Bd. III, S. 227) und Benzoldiazoniumchloridlösung (v. Kostanecki, Tambor, *B.* **35**, 1681). — Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 137°. Lösung in conc. Schwefelsäure gelblichroth.

Phenylhydrazon des 2,4,6-Trimethoxy-2'-Aethoxydiphenyltriketons $C_{26}H_{26}O_6N_2 = (CH_3O)_3C_6H_2.CO.C(:N.NH.C_6H_5).CO.C_6H_4.O.C_2H_5$. Orangegelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 88—90° (v. K., T., *B.* **35**, 1683).

Phenylhydrazon des 2,4,6,4'-Tetramethoxydiphenyltriketons $C_{25}H_{24}O_6N_2$ = $(CH_3O)_3C_6H_2.CO.C(:N.NH.C_6H_5).CO.C_6H_4.OCH_3$. Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 169°. Lösung in conc. Schwefelsäure roth (v. K., T., *B.* **35**, 1682).

Phenylhydrazon des 2,4,6,3'-Tetramethoxy-4'-Aethoxydiphenyltriketons $C_{27}H_{28}O_7N_2$ = $(CH_3O)_3C_6H_2.CO.C(:N.NH.C_6H_5).CO.C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)$. Gelbe Täfelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 166—167° (v. K., T., *B.* **35**, 1682).

Monophenylhydrazon des Biindons $C_{24}H_{16}O_2N_2$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{CH_2}>C:$ $N.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Biindon (Spl. Bd. III, S. 214) und Phenylhydrazin in Eisessig (Hoyer, *B.* **34**, 3269). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 286° (Zersetzung). Leicht löslich in Aceton, unlöslich in kaltem Eisessig. In Alkali mit orangegelber Farbe löslich.

S. 788, Z. 23 v. o. die Structurformel muss lauten: „$C_{24}H_{30}O_3:N_2H.C_6H_5$".

**Derivate der Tetraketone (S. 788).*

Phenylhydrazinderivat des Filicinsäurebutanons $C_{24}H_{26}ON_4$. *B.* Aus gleichen Mengen der Componenten in ätherischer Lösung (Böhm, *A.* **318**, 243). — Schief abgeschnittene Krystalle. Schmelzp.: 183—184°. Leicht löslich in organischen Mitteln. Färbt sich mit conc. Schwefelsäure zuerst veilchenblau, dann roth, dann braun.

Derivat eines Oktoketons.

Phenylhydrazinderivat des Albaspidins $C_{37}H_{40}O_4N_4$. *B.* Man digerirt gleiche Mengen Phenylhydrazin und Albaspidin mit 7 Thln. Eisessig ½ Stunde auf dem Wasserbade (Böhm, *A.* **318**, 303). — Rhombische Krystalle (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzpunkt: 242°.

*Derivate der Furanreihe (*S. 788—789*).

Phenylhydrazon des s-Oxyfurfurols $C_{11}H_{10}O_2N_2$ = $HO.C_4H_2O.CH:N.NH.C_6H_5$. Gelbe Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 155°. Löslich in kaltem verdünnten Ammoniak (Cross, Bevan, Briggs, *B.* **33**, 3135).

Methylphenylhydrazon des s-Oxyfurfurols $C_{12}H_{12}O_2N_2$ = $HO.C_4H_2O.CH:N.N(CH_3).C_6H_5$. Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 143°. Löslich in kaltem verdünnten Ammoniak (C., Be., Br., *B.* **33**, 3135).

Bisphenylhydrazon des Aethylendifurfurols $C_{24}H_{22}O_2N_4$

```
  ┌HC:C  —     ·CH₂—┐
= │ |   >O          │ .
  └HC:C.CH:N NH.C₆H₅┘₂
```

Platten (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 179—181° (Fenton, Gostling, *Soc.* **79**, 813).

Methylfurylketon-Phenylhydrazon $C_{12}H_{12}ON_2$ = $CH_3.C(:N.NH.C_6H_5).C_4H_3O$. Gelbbraune Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 86,5° (Sandelin, *B.* **33**, 493).

4-α-Furylbutanon(2)-p-Bromphenylhydrazon $C_{14}H_{15}ON_2Br$ = $C_4H_3O.CH_2.CH_2.C(:N.NH.C_6H_4Br).CH_3$. Goldgelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 103—104°. Leicht löslich in heissem Petroleumäther, Alkohol und Aether (Harries, Kaiser, *B.* **32**, 1321).

Bisphenylhydrazon des 4,5-Di-α-Furyloktandions(2,7) $C_{28}H_{30}O_2N_4$ = $CH_3.C(:N.NH.C_6H_5).CH_2.CH(C_4H_3O).CH(C_4H_3O).CH_2.C(:N.NH.C_6H_5).CH_3$. Blättchen (aus Anilin + Aether). Schmelzp.: 181—183°. Unlöslich in Alkohol, Benzol und Aether (Harries, Kaiser, *B.* **32**, 1321).

2,5-Dibenzoylfuran-Bisphenylhydrazon $C_{30}H_{24}ON_4$ =

```
                 CH.CH
                 ¨  ¨
C₆H₅.(C₆H₅.NH.N:)C.C.O.C.C(:N.NH.C₆H₅).C₆H₅
```

B. Aus dem Keton und Phenylhydrazin in Eisessig (Hill, Phelps, Hall, *Am.* **25**, 460). — Hellgelbe Nadeln aus Eisessig. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 155—156° (corr.). Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol.

Phenylhydrazoxim des Diketocumarans $C_{14}H_{11}O_2N_3$ =

```
     ┌O.C:N.OH
C₆H₄<      ·
     └—C:N.NH.C₆H₅
```

B. Aus Isonitrosoketocumaranon und essigsaurem Phenylhydrazin (Stoermer, Kahlert, *B.* **35**, 1645). — Citronengelbe Kryställchen. Schmelzp.: 155—156°.

[illegible]

Derivate der Pyronreihe.

[illegible]

Anhydroderivat [illegible] oder

[illegible] B. Beim Erhitzen der zwei isomeren Bisphenylhydrazone [illegible]. — Weisse Nadeln. [illegible]

Trisphenylhydrazon der Ketopyrondicarbonsäure [illegible]

[illegible] B. Aus dem Monophenylhydrazon der Ketopyrondicarbonsäure [illegible] bei Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin in Eisessig neben einem Isomeren des Monohydrazons [illegible]. — Blättchen. Schmelzp.: [illegible]

Xanthonphenylhydrazon s. S. 505.

*Derivate der Zuckerarten und Kohlehydrate (S. [illegible]–795).

[illegible] der Osazone mittels Pyridins oder eines Gemisches von Pyridin + Alkohol [illegible] Verhalten der Osazone: Neuberg, B. 32, [illegible].

In Wasser [illegible] Osazone lassen sich durch kurzes Kochen mit *Benzaldehyd* glatt in Osone überführen: E. Fischer, Armstrong, B. 35, 3141.

*Rhamnosephenylhydrazon (vgl. Hptw. Bd. I, S. 104) $C_{12}H_{18}O_4N_2 = C_6H_{12}O_4:N_2H.C_6H_5$ [illegible]. Schmelzp.: [illegible]. Löslich bei 15° in etwa 50 Thln. Wasser. [α]D: + 27° (in [illegible] Alkohol), + 30° (in wasserhaltigem Essigäther) (Tanret, Bl. [3] 27, 395).

Rhamnose-Methylphenylhydrazon. Schmelzp.: 124°. [α]D: − 0,3° (in 0,5%iger methylalkoholischer Lösung) (van Ekenstein, Lobry de Bruyn, R. 15, 226).

Rhamnose-Aethylphenylhydrazon. Schmelzp.: 123°. [α]D: − 11.6° (in 0,5%iger methylalkoholischer Lösung) (v. E., L. de B.).

Rhamnose-Amylphenylhydrazon. Schmelzp.: 99°. [α]D: − 6.4° (in 0,5%iger methylalkoholischer Lösung) (v. E., L. de B.).

Rhamnose-Allylphenylhydrazon. Schmelzp.: 135°. [α]D: 0° (in 0,5%iger methylalkoholischer Lösung) (v. E., L. de B.).

*Rhamnosephenylosazon, Phenylisodulcitosazon $C_{18}H_{22}O_3N_4 = C_6H_{10}O_3(:N_2H.C_6H_5)_2$ [illegible] 0.2 g in 4 ccm Pyridin + 6 ccm Alkohol) (Neuberg, B. 32, [illegible]).

Rhamnose-p-Nitrophenylosazon $C_{18}H_{20}O_7N_6 = C_6H_{10}O_3(:N_2H.C_6H_4.NO_2)_2$. B. Aus Rhamnose (Hptw. Bd. I, S. 104) und p-Nitrophenylhydrazin (S. 422) in verdünnter essigsaurer Lösung (Feist, B. 33, 2099). — Zinnoberrothe, getrocknet dunkelbraunrothe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 208° (Aufschäumen). Löst sich in Natronlauge mit tiefblauer Farbe, die bei schwachem Erwärmen in Dunkelviolett übergeht.

***Erythrosephenylosazon** $C_{16}H_{18}O_2N_4 = C_4H_6O_2(:N_2H.C_6H_5)_2$ (*S. 789—790*). a) *d-l-Erythrosazon (*S. 789—790*). Schmelzp.: 164° (corr.) (RUFF, *B.* **34**, 1367). Von den activen Erythroseosazonen (s. u.) nicht wesentlich verschieden.

b) d-Erythrosazon. *B.* Aus d-Erythrose (Spl. Bd. I, S. 568) sowie aus l-Threose durch Phenylhydrazin (R., *B.* **32**, 3676; **34**, 1371). — Gelbe Nadeln aus Benzol. Schmelzpunkt: 164°.

c) l-Erythrosazon (vgl. Spl. Bd. I, S. 568). Nadeln. Schmelzp.: 163—164° (WOHL, *B.* **32**, 3670); 164° (corr.). (R., *B.* **34**, 1367).

d-Erythrulosephenylosazon [identisch mit d-Erythrosephenylosazon (s. o.)?] $C_{16}H_{18}O_2N_4 = C_4H_6O_2(:N_2H.C_6H_5)_2$. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 174°. Ziemlich löslich in siedendem Benzol, leicht in Aceton und Alkohol (BERTRAND, *C. r.* **130**, 1332).

d-Erythrulose-p-Bromphenylosazon $C_{16}H_{16}O_2N_4Br_2 = C_4H_6O_2(:N_2H.C_6H_4Br)_2$. Schmelzp.: 194—195° (B., *C. r.* **130**, 1332).

i-Erythrulose-Methylphenylosazon $C_{18}H_{22}O_2N_4 = CH_2(OH).CH(OH).C[:N.N(CH_3).C_6H_5].CH:N.N(CH_3).C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von Erythrit (Spl. Bd. I, S. 102) mit Hydroperoxyd + Ferrosulfat, Eindampfen der mit Baryumcarbonat versetzten Flüssigkeit im Vacuum bei 40° und Digeriren der alkoholisch-essigsauren Lösung des Rückstandes mit a,a-Methylphenylhydrazin (S. 422) bei 40° (NEUBERG, *B.* **35**, 2627). — Rothstichig gelbe Krystalle aus Benzol. Der Schmelzpunkt — zuerst 158—159° (corr.) — ist nach 2 Tagen auf 140—143° gesunken. Leicht löslich.

Bisphenylhydrazon des Pentandiol(4,5)-on(2)-als(1), Pentantriolonphenylosazon $C_{17}H_{20}O_2N_4 = CH_2(OH).CH(OH).CH_2.C(:N.NH.C_6H_5).CH:N.NH.C_6H_5$. *B.* Aus der alkoholischen Lösung des Pentantriol(1,4,5)-on(2) und Phenylhydrazin in Essigsäure (RUFF, MEUSSER, FRANZ, *B.* **35**, 2368). — Hellgelbe Nadeln mit Krystallbenzol (aus Benzol). Schmelzp.: 125°. Unlöslich in Ligroïn, sonst leicht löslich. Dreht in alkoholischer Lösung die Ebene des polarisirten Lichtes nicht.

***Methyltetrosephenylosazon** $C_{17}H_{20}O_3N_4$ (*S. 790, Z. 6 v. o.*). Schmelzp.: 172—173° (corr.) (R., *B.* **35**, 2364).

Apiosephenylosazon $C_{17}H_{20}O_3N_4 = (CH_2.OH)_2.C(OH).C(:N.NH.C_6H_5).CH:N.NH.C_6H_5$. Man erwärmt 2 g Apiose mit 4 g Phenylhydrazin in 5 g 50%iger Essigsäure und 60 g Wasser 1¼ Stunde am Rückflusskühler (VONGERICHTEN, *A.* **318**, 128). — Gelbe Nadeln aus Wasser. Schmelzpunkt des direct aus Alkohol krystallisirten Products: 156—157°; bei öfterem Umlösen aus Wasser sinkt der Schmelzpunkt beträchtlich (V., *A.* **321**, 75). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich löslich in Aether und heissem Wasser.

Apiose-Bromphenylosazon $C_{17}H_{18}O_3N_4Br_2$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 209°. Ziemlich löslich in Alkohol, schwer in Wasser (V., *A.* **318**, 129; **321**, 76).

l-Arabinosephenylhydrazon $C_{11}H_{16}O_4N_2 = C_5H_{10}O_4(:N_2H.C_6H_5)$. *B.* Durch 20 Minuten langes Erhitzen einer 50%igen wässerigen Arabinoselösung mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin im Rohre auf 100°, Entfernen des Phenylhydrazinüberschusses durch Aether oder Benzin und Umkrystallisiren aus siedendem absolutem Alkohol (TANRET, *Bl.* [3] **27**, 395). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 153° (T.); 150—151° (CHAVANNE, *C. r.* **134**, 663). Löslich bei 15° in 75 Thln. absolutem Alkohol, in 30 Thln. 90%igem Alkohol und in 85 Thln. Wasser. $[\alpha]_D$: +2,5° (in 80%igem Alkohol bei schwach übersättigter Lösung). Sehr wenig löslich in Wasser.

S. 790, Z. 9 v. o. statt: „α-Arabinosebromphenylhydrazon" *lies:* „d- bezw. l-Arabinose-p-Bromphenylhydrazon".

rac. Arabinose-p-Bromphenylhydrazon $C_{11}H_{15}O_4N_2Br = HO.CH_2.(CH.OH)_3.CH:N.NH.C_6H_4Br$. Nadeln (aus 60 Thln. siedendem Wasser). Schmelzp.: 160°. Leicht löslich in Pyridin, sonst schwer löslich (NEUBERG, *B.* **33**, 2252).

Arabinose-Methylphenylhydrazon $C_{12}H_{18}O_4N_2 = HO.CH_2.[CH(OH)]_3.CH:N.N(CH_3).C_6H_5$. a) l-Arabinosederivat. *B.* Beim kurzen Erwärmen von Arabinose mit Methylphenylhydrazin in verdünnter essigsaurer Lösung (MORRELL, CROFTS, *Soc.* **75**, 791). — Schmelzp.: 163°. Schwer löslich in Benzol (M., CR.). Schmelzp.: 161°. $[\alpha]_D$: +4,3° (in 0,5%iger methylalkoholischer Lösung) (VAN EKENSTEIN, LOBRY DE BRUYN, *R.* **15**, 227).

b) rac. Arabinosederivat. Nadeln oder sechseckige Plättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 173°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Chloroform und Benzol (N., *B.* **33**, 2253).

Arabinose-Aethylphenylhydrazon. Schmelzp.: 153°. $[\alpha]_D$: 0° in 0,5%iger methylalkoholischer Lösung, —24,6° in 0,5%iger Eisessiglösung (v. E., L. DE B., *R.* **15**, 226).

Arabinose-Amylphenylhydrazon. Schmelzp.: 120°. $[\alpha]_D$: 0° in 0,5%iger methylalkoholischer Lösung, +2,8° in 0,5%iger Eisessiglösung (v. E., L. DE B.).

Arabinose-Allylphenylhydrazon. Schmelzp.: 145°. $[\alpha]_D$: 0° in 0,5%iger methylalkoholischer Lösung, —2,4° in 0,5%iger Eisessiglösung (v. E. L. DE B.).

Arabinose-Diphenylhydrazon $C_{17}H_{20}O_4N_2$ = HO.CH_2.(CH.OH)$_3$.CH:N.N(C_6H_5)$_2$. a) Derivat der l-Arabinose. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 215° α_D (0,2 g in 4 ccm Pyridin + 6 ccm absolutem Alkohol, l = 100 mm): + 0° 42' (N., *B.* **33**, 2253).

b) Derivat der d-Arabinose. Schmelzp.: 216—218°. 0,1 g löst sich in 400 ccm H_2O, 600 ccm absolutem Alkohol und 310 ccm Pyridin (N., WOHLGEMUTH, *H.* **35**, 35).

c) Derivat der rac. Arabinose. Nädelchen (aus wässerigem Pyridin). Schmelzp.: 206°. Leicht löslich in Eisessig und Pyridin, sonst sehr wenig löslich. Inactiv (N., *B.* **33**, 2245).

***Arabinosephenylosazon** $C_{17}H_{20}O_3N_4 = C_5H_8O_3(:N_2H.C_6H_5)_2$ (*S. 790*). a) *Derivat der l-Arabinose (*S. 790*). *B.* Aus Arabinoson und Phenylhydrazin in der Kälte (M., CR., *Soc.* **75**, 791). — α_D (0,2 g in 4 ccm Pyridin + 6 ccm Alkohol): + 1° 10' (N., *B.* **32**, 3386).

b) *Derivat der d-Arabinose (*S. 790*). Schmelzp. (der erst aus viel Benzol, dann aus Wasser umkrystallisirten Verbindung): 162—163° (RUFF, *B.* **31**, 1576).

c) *Derivat der rac. Arabinose (*S. 790*). Schmelzp.: 166—168° (N., *B.* **33**, 2250).

Arabinose-p-Bromphenylosazon $C_{17}H_{18}O_3N_4Br_2$ = HO.CH_2.(CH.OH)$_2$.C(:N.NH.C_6H_4Br).CH:N.NH.C_6H_4Br. a) Derivat der l-Arabinose. *B.* Durch Erwärmen von l-Arabinose-Oxim oder -Phenylhydrazon (S. 519) mit essigsaurem Bromphenylhydrazin in wässeriger Lösung (N., *B.* **32**, 3387 Anm.). — Hellgelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol; sechseckige Plättchen aus verdünntem Pyridin. Schmelzp.: 196—200°. Löslich in Aether. α_D (0,2 g in 4 ccm Pyridin + 6 ccm Alkohol): + 0° 28'.

b) Derivat der rac. Arabinose. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 200—202° (N., *B.* **33**, 2252).

l-Arabinose-Methylphenylosazon $C_{19}H_{24}O_3N_4 = C_5H_8O_3[:N.N(CH_3).C_6H_5]_2$. Gelbliche Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 168—170° (unter Zersetzung) (M., CR., *Soc.* **75**, 791).

d-Arabinoketose-Methylphenylosazon $C_{19}H_{24}O_3N_4$ = CH_2(OH).(CH.OH)$_2$.C[:N.N(CH_3)(C_6H_5)].CH:N.N(CH_3).C_6H_5 [optisch entgegengesetzt dem l-Arabinosemethylphenylosazon (s. o.)?]. *B.* Durch Einwirkung von a,a-Methylphenylhydrazin auf das Product der Oxydation von d-Arabit mit H_2O_2 und Ferrosulfat, neben kleinen Mengen farbloser Nadeln (d-Arabinosemethylphenylhydrazon?) (N., *B.* **35**, 962). — Orangerothe Nadeln (aus wenig Pyridin + Ligroïn). Schmelzp.: 172° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Pyridin, löslich in heissem Alkohol und Benzol, schwer löslich in Chloroform.

Methylphenylosazon der Ketopentose aus Formose $C_{19}H_{24}O_3N_4 = C_5H_8O_3[:N.N(CH_3).C_6H_5]_2$. *B.* Durch Extrahiren des aus Formose durch a,a-Methylphenylhydrazin erhältlichen Osazongemisches mit hochsiedendem Ligroïn + etwas Pyridin und mehrfaches Umkrystallisiren des Gelösten aus Essigester (N., *B.* **35**, 2632). — Gelbe Nädelchen aus Essigester. Schmelzp.: 187° (corr.).

l-Riboketose-Methylphenylosazon $C_{19}H_{24}O_3N_4 = C_5H_8O_3[:N.N(CH_3).C_6H_5]_2$. *B.* Durch Oxydation von Adonit mit PbO_2 + HCl und Behandeln des Products mit a,a-Methylphenylhydrazin (N., *B.* **35**, 2629). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 175° (corr.).

l-Xyloketose-Methylphenylosazon $C_{19}H_{24}O_3N_4 = C_5H_8O_3[:N.N(CH_3).C_6H_5]_2$. *B.* Durch Oxydation von Xylit mit PbO_2 + HCl, Eindampfen der mit PbO_2 neutralisirten Lösung im Vacuum, Vermischen des hinterbleibenden Syrups mit Alkohol, Abfiltriren von $PbCl_2$ und Digeriren mit Essigsäure + a,a-Methylphenylhydrazin (N., *B.* **35**, 2628). — Gelbe Nädelchen (aus pyridinhaltigem Ligroïn). Schmelzp.: 173° (corr.). Leicht löslich.

***Xylosophenylosazon** $C_{17}H_{20}O_3N_4 = C_5H_8O_3(:N_2H.C_6H_5)_2$ (*S. 790*). a) *l-Derivat (*S. 790*). *B.* Aus Lyxose und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (WOHL, LIST, *B.* **30**, 3106). — Schmelzp.: 159—160°. α_D (0,2 g in 4 ccm Pyridin + 6 ccm Alkohol): —0° 15' (N., *B.* **32**, 3386).

b) *i-Derivat (*S. 790*). *B.* Aus synthetischer d,l-Xylose (FISCHER, R., *B.* **33**, 2145).

l-Xylose-p-Bromphenylosazon $C_{17}H_{18}O_3N_4Br_2$ = HO.CH_2.(CH.OH)$_2$.C(:N.NH.C_6H_4Br).CH:N.NH.C_6H_4Br. Gelbe Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 208°. Schwer löslich in heissem $CHCl_3$, kaltem Wasser, Aether und Petroleumäther, sonst ziemlich leicht löslich (N., *B.* **32**, 3387 Anm.).

Fucose-p-Bromphenylhydrazon $C_{12}H_{17}O_4N_2Br = C_6H_{12}O_4(:N_2H.C_6H_4Br)$. Perlmutterglänzende Schuppen (aus 75%igem Alkohol). Schmelzp.: 181—183° (WIDTSOE, TOLLENS, *B.* **33**, 138).

Phenylhydrazinderivate der Rhamnose s. *Hptw. Bd. IV, S. 789, Z. 23—9 v. u. und Spl. Bd. IV, S. 518.*

Diphenylhydrazon der Rhodeose $C_{18}H_{22}O_4N_2 = C_6H_{12}O_4:N.N(C_6H_5)_2$. Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 199° (VOTOČEK, *C.* **1900** I, 803).

Phenylosazon $C_{18}H_{20}O_3N_4$ **aus Quercit** s. *Hptw. Bd. IV, S. 788.*

*Osazone $C_{18}H_{22}O_4N_4$ aus den Condensationsproducten von Rohglycerose (vgl. Spl. Bd. I, S. 487) oder von Formaldehyd (*S. 790, Z 30 v. u. bis S. 791, Z. 8 v. o.*).

1) ***Phenylacrosazon*** (*S. 790*). b) *β-Derivat (*S. 790*). *Darst.* Durch 9—10-tägiges Stehenlassen einer Lösung von racem. Glycerinaldehyd (Spl. Bd. I, S. 487) in 1%iger Kalilauge bei 0°, Vermischen der gelbrothen Flüssigkeit mit einer Lösung von 20 g Phenylhydrazin in 20 ccm 60%iger Essigsäure, Filtriren nach 3 stdg. Stehen und vierwöchiges Digeriren des Filtrats in verschlossener Flasche bei 40° (Wohl, Neuberg, *B.* **33**, 3108). — Kugelige Aggregate hellgelber Nädelchen (aus 50%igem Alkohol). Schmelzpunkt: 158°.

S. 790, Z. 7 v. u. statt: „148°" lies: „156—159° (E. F., B. **20**, *3386)".*

3) ***Morfosazon.*** *B.* Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Producte, welche aus Glycerose oder Formaldehyd durch Condensation mit Kalk bei ca. 55° entstehen (Löw, *Ch. Z.* **23**, 542, 566). — Aus Alkohol durch Wasser gefällt: voluminöse hellgelbe Krystalle. Schmelzp.: 157°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Essigäther, weniger leicht in Chloroform und Benzol, noch weniger in Petroleumäther, löslich in in 400fachem Gewicht siedenden Wassers, hieraus sich charakteristisch in äusserst dünnen langen Fäden ausscheidend.

4) ***Lycerosazon.*** *B.* Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Producte, welche aus Rohglyceroselösung durch Neutralisiren mit Essigsäure und darauf folgendes kurzes Erhitzen mit Kalk auf 82° entstehen (L., *Ch. Z.* **23**, 566). — Krystalle von Wetzsteinform. Schmelzp.: 152°. Weniger löslich in Aether, Chloroform und Benzol als Formosazon (Hptw. Bd. IV, S. 791).

5) ***Osazon*** $C_{18}H_{22}O_4N_4$ vom Schmelzp.: 167°. *B.* Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Producte, welche durch Condensation einer Formaldehydlösung mittels Kalks bei 80° entstehen (L., *Ch. Z.* **23**, 566). — Kugelige Aggregate kurzer Nadeln. Weniger löslich in Aether und siedendem Wasser als Formosazon (Hptw. Bd. IV, S. 791), ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigäther.

Phenylosazon des Zuckers aus Glykolaldehyd (vgl. Spl. Bd. I, S. 567 sub 5a) $C_{18}H_{22}O_4N_4 = C_6H_{10}O_4(:N_2H.C_6H_5)_2$. Schmelzp.: 168—170° (Fenton, *Soc.* **71**, 381).

β-Acrose-p-Bromphenylosazon $C_{18}H_{20}O_4N_4Br_2$. *Darst.* Analog Phenyl-β-Acrosazon (s. o.) (W., N., *B.* **33**, 3109). — Hellgelbe Nadeln (aus 60%igem Alkohol). Schmelzpunkt: 180—182°.

Cocaosephenylosazon $C_{18}H_{22}O_4N_4$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 179—180°. In heissem Alkohol leicht löslich (O. Hesse, *J. pr.* [2] **66**, 408).

***d-Galactosephenylhydrazon** (vgl. Spl. Bd. I, S. 567) $C_{12}H_{18}O_5N_2$ (*S. 791*). Löslich bei 15° in etwa 60 Thln. Wasser (Tanret, *Bl.* [3] **27**, 395).

d-Galactose-Methylphenylhydrazon $C_{13}H_{20}O_5N_2 = C_6H_{12}O_5[:N_2(CH_3).C_6H_5]$. Nadeln (aus heissem Wasser). Schmilzt bei 187° unter Zersetzung (Morrell, Crofts, *Soc.* **75**, 790); Schmelzp.: 180° (van Ekenstein, Lobry de Bruyn, *R.* **15**, 226).

Galactose-Aethylphenylhydrazon. Schmelzp.: 169°. $[\alpha]_D$: 0° (in 0,5%iger methylalkoholischer Lösung) (v. E., L. de B.).

Galactose-Amylphenylhydrazon. Schmelzp.: 116°. $[\alpha]_D$: +4,4° (in 0,5%iger methylalkoholischer Lösung) (v. E., L. de B.).

Galactose-Allylphenylhydrazon. Schmelzp.: 157°. $[\alpha]_D$: —8,6° (in 0,5%iger methylalkoholischer Lösung (v. E., L. de B.).

***d-Galactosephenylosazon** $C_{18}H_{22}O_4N_4 = C_6H_{10}O_4(:N_2H.C_6H_5)_2$ (*S. 791, Z 15 v. o.*). *B.* Aus d-Tagatose (Spl. Bd. I, S. 578) und Phenylhydrazin (v. E., L. de B., *R.* **16**, 265). — α_D (0,2 g in 4 ccm Pyridin + 6 ccm Alkohol): +0° 48′ (N., *B.* **32**, 3386). Reduction mit Zn in Eisessig: Schulz, Ditthorn, *H.* **32**, 428.

Galtosephenylosazon $C_{18}H_{22}O_4N_4 = C_6H_{10}O_4(:N_2H.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Galtose (Spl. Bd. I, S. 568) und Phenylhydrazin (v. E., L. de B., *R* **16**, 270) — Schmelzp.: 182°. Löslichkeit in siedendem Wasser: 0,2%, in Methylalkohol bei 17°: 0,8%, in Alkohol bei 17°: 0,2%. Spezifisches Drehungsvermögen einer 0,5%igen Lösung in Methylalkohol: +19°.

Glutosephenylosazon $C_{18}H_{22}O_4N_4 = C_6H_{10}O_4(:N_2H.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Glutose (Spl. Bd. I, S. 569) und Phenylhydrazin (v. E., L. de B., *R.* **16**, 277). — Schmelzp.: 165°. Löslichkeit in siedendem Wasser, Methylalkohol und Alkohol bei 17°: 0,5 bezw. 2,0 und 1,4%. Drehungsvermögen der 0,5%igen methylalkoholischen Lösung: +6°.

***d-Glykosephenylhydrazon, Dextrosephenylhydrazon** $C_{12}H_{18}O_5N_2 = C_6H_{12}O_5(:N_2H.C_6H_5)$ (*S. 791*). a) *α-Derivat (*S. 791*) Zeigt nach 25 Minuten $[\alpha]_D$ = —66,57°, nach 36 Stunden: ca. —52° (in wässeriger Lösung; c = 4) (Simon, Bénard, *C. r.* **132**, 564).

b) *β-Derivat (*S. 791*). Zeigt nach 10 Minuten: $[\alpha]_D^{10}$: —15,3°, nach 12—15 Minuten: —46,9°, nach 24 Stunden: —52,9° (in wässeriger Lösung; c = 4) (Si., B.).

d-Glykose-Methylphenylhydrazon $C_{13}H_{20}O_5N_2 = CH_2(OH).(CH.OH)_4.CH:N.N(CH_3).C_6H_5$. *B.* Aus Traubenzucker und a,a-Methylphenylhydrazin (S. 422) in wässerig-alko-

l-Tagatose-Methylphenylosazon $C_{20}H_{26}O_4N_4 = C_6H_{10}O_4[:N.N(CH_3).C_6H_5]_2$. *B.* Durch Oxydation von Dulcit (Spl. Bd. I, S. 104) mit PbO_2 + HCl und Behandeln des Products mit a,a-Methylphenylhydrazin (S. 422) (N., *B.* **35**, 2629). — Krystalle (aus Wasser + etwas Pyridin). Schmelzp.: 148—150° (corr.). Ziemlich leicht löslich.

*Derivate der Carubinose (*S. 792, Z. 25—23 v. u.*). *Die Artikel sind hier zu streichen. Carubinose ist identisch mit d-Mannose.*

Galaheptose-Derivate *s. Hptw. Bd. IV, S. 793—794.*

α-Glykoheptose-Methylphenylhydrazon $C_{14}H_{22}O_6N_2 = HO.CH_2.(CH.OH)_5.CH:N.N(C_6H_5)(CH_3)$. *B.* Aus 0,4 g in wenig heissem Wasser gelöster α-Glykoheptose (Hptw. Bd. I, S. 1057) und 0,5 g a,a-Methylphenylhydrazin (S. 422) in 10 ccm Alkohol (Wohlgemuth, *H.* **35**, 569). — Weisse mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 150°. Optisch inactiv.

α-Glykoheptose-Diphenylhydrazon $C_{19}H_{24}O_6N_2 = HO.CH_2.(CH.OH)_5.CH:N.N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus 0,5 g in wenig Wasser gelöster α-Glykoheptose (Hptw. Bd. I, S. 1057) und 1 g a,a-Diphenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 660) in 20 ccm Alkohol (W., *H.* **35**, 570). — Weisse mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 140°. Optisch inactiv.

***α-Glykoheptosephenylosazon** $C_{19}H_{24}O_5N_4 = C_7H_{12}O_5(:N_2H.C_6H_5)_2$ (*S. 792, Z. 16 v. u.*). 0,15 g zeigen im Pyridinalkoholgemisch eine Drehung von +0° 30′ (l = 100 mm) (W., *H.* **35**, 571).

Mannoheptose-Derivate *s. Hptw. Bd. IV, S. 793; Berichtigung dazu im Spl. Bd. IV, S. 523.*

Cellobiosephenylhydrazon $C_{18}H_{28}O_{10}N_2 = C_{12}H_{22}O_{10}(N_2H.C_6H_5)$. *B.* Man suspendirt 2 g Cellobiose in 2 g Alkohol und erhitzt das Gemisch mit 2 g Phenylhydrazin, bis die Cellobiose (in etwa 3 Stunden) in Lösung gegangen ist (Skraup, König, *M.* **22**, 1031). — Hellgelbes, sehr hygroskopisches Pulver. Zersetzt sich bei 90°.

Cellobiosephenylosazon $C_{24}H_{32}O_9N_4 = C_{12}H_{20}O_9(:N_2H.C_6H_5)_2$. *B.* Man erhitzt 1 Thl. Cellobiose, gelöst in 2 Thln. Wasser, mit 3 Thln. Phenylhydrazin und 2 Thln. Eisessig 1 Stunde auf dem Wasserbade (S., K., *M.* **22**, 1032). — Schmelzp.: 198°.

***Maltosephenylosazon** $C_{24}H_{32}O_9N_4$ (*S. 793, Z. 13 v. o.*). α_D: +1° 30′ (0,2 g in 6 ccm Alkohol + 4 ccm Pyridin) (Neuberg, *B.* **32**, 3386). Die heisse wässerige Lösung liefert beim Schütteln mit Benzaldehyd Maltoson (E. Fischer, Armstrong, *B.* **35**, 3142).

Maltose-p-Bromphenylosazon $C_{24}H_{30}O_9N_4Br_2 = C_{12}H_{20}O_9(:N.NH.C_6H_4Br)_2$. *B.* Aus Maltoson und essigsaurem p-Bromphenylhydrazin (S. 422) in verdünntem Alkohol (E. F., A., *B.* **35**, 3142). — Hellgelbe Nädelchen (aus wenig Alkohol), die, rasch erhitzt, gegen 198° unter Zersetzung schmelzen. Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Aether und Ligroïn.

Maltose-p-Nitrophenylosazon $C_{24}H_{30}O_{13}N_6 = C_{12}H_{20}O_9(:N.NH.C_6H_4.NO_2)_2$. Rothes Pulver (aus Pyridin + Aether). Schmelzp.: 261° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich (Hyde, *B.* **32**, 1816).

Mannose-Methylphenylhydrazon. Schmelzp.: 178°. $[\alpha]_D$: +8,6° (in 0,5%iger methylalkoholischer Lösung) (van Ekenstein, Lobry de Bruyn, *R.* **15**, 226).

Mannose-Aethylphenylhydrazon. Schmelzp.: 159°. $[\alpha]_D$: +14,6° (in 0,5%iger methylalkoholischer Lösung) (v. E., L. de B.).

Mannose-Amylphenylhydrazon. Schmelzp.: 134°. $[\alpha]_D$: +9,2° (in 0,5%iger methylalkoholischer Lösung (v. E., L. de B.).

Mannose-Allylphenylhydrazon. Schmelzp.: 142°. $[\alpha]_D$: +25,7° (in 0,5%iger methylalkoholischer Lösung) (v. E., L. de B.).

***d-Sorbosephenylosazon, „Sorbinbisphenylhydrazon"** $C_{18}H_{22}O_4N_4$ (*S. 793*). α_D: −0° 15′ (0,2 g in 4 ccm Pyridin + 6 ccm Alkohol) (Neuberg, *B.* **32**, 3386).

l- und i-Sorbosephenylosazon *s. unter* **Gulosephenylosazon,** *Hptw. Bd. IV, S. 792 und Spl. Bd. IV, S. 522.*

S. 793, Z. 13 v. u. statt: „2330" lies: „2290".

Lactose-Amylphenylhydrazon. Schmelzp.: 123°. $[\alpha]_D$: −8,6° (in 0,5%iger methylalkoholischer Lösung) (van Ekenstein, Lobry de Bruyn, *R.* **15**, 227).

Lactose-Allylphenylhydrazon. Schmelzp.: 132°. $[\alpha]_D$: −14,6° (in 0,5%iger methylalkoholischer Lösung) (v. E., L. de B.).

Lactose-p-Nitrophenylosazon $C_{24}H_{30}O_{13}N_6 = C_{12}H_{20}O_9(:N.NH.C_6H_4.NO_2)_2$. Rothes Pulver (aus Pyridin + Aether). Schmelzp.: 258° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich. Lösung in NaOH tief blau (Hyde, *B.* **32**, 1816).

Isolactosephenylosazon $C_{24}H_{32}O_9N_4 = C_{12}H_{20}O_9(:N.NH.C_6H_5)_2$. Gelbe Nadeln. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 193—196° (corr.) (E. Fischer, Armstrong, *B.* **35**, 3152).

löslich in Aether, Ligroin und Alkohol, leichter in Benzol, sehr leicht in Nitrobenzol. Wässerige Natronlange löst kaum, alkoholische mit violetter Farbe (Heyde, *B.* **32**, 1915).

Ueber Farbstoffe aus Phenanthrenchinon und Arylhydrazinsulfonsäuren vgl.: A.-G. Ges. f. Anilinf., D.R.P. 40745; *Frdl.* I, 559.

3-Oxyphenanthrenchinon-Phenylhydrazon (vgl. Spl. Bd. III, S. 317) $C_{20}H_{14}O_2N_2$ $= \frac{HO.C_6H_3.C:N.NH.C_6H_5}{C_6H_4.CO}$. Rothe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 235—236°. Löslich in Aether, Benzol, Eisessig und Alkohol (Werner, *A.* **322**, 143).

Monophenylhydrazon des 3-Acetoxyphenanthrenchinons (vgl. Spl. Bd. III, S. 317) $C_{22}H_{16}O_3N_2 = \frac{CH_3.CO.O.C_6H_3.C:N.NH.C_6H_5}{C_6H_4.CO}$. Hellrothe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 207—209°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Eisessig (W., *A.* **322**, 142).

Retenchinonmonophenylhydrazon $C_{24}H_{22}ON_2 = C_{18}H_{16}O(:N_2H.C_6H_5)$. Orangerothe Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 159,5—160,5°. Leicht löslich in kochendem Ligroin, Benzol, Aceton, Eisessig, Aether und Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol (Bamberger, Grob, *B.* **34**, 539).

Benzochinonphenylhydrazon-p, p'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan $C_{29}H_{30}ON_4 = C_6H_5.NH.N:C_6H_3(:O).CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von p-Oxyazobenzol mit Tetramethyldiaminobenzhydrol in Alkohol (Möhlau, Kegel, *B.* **33**, 2872). — Gelbe Prismen aus Essigester. Schmelzp.: 212°. Fast unlöslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Aether und Aceton, leichter in Eisessig, Benzol, Pyridin und verdünnten Säuren mit gelber Farbe. Lösung in conc. Schwefelsäure gelbroth, in alkoholischem Kali orange.

α-Naphtochinonphenylhydrazon-Diphenylmethan $C_{29}H_{22}ON_2 = C_6H_5.NH.N:C_{10}H_5(:O).CH(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Erwärmen von Benzolazo(4)-α-Naphtol mit Diphenylcarbinol in Eisessig (Möhlau, Kegel, *B.* **33**, 2868). — Mikroskopische gelbe Tafeln (aus Benzol + Petroleumäther). Schmelzp. (unscharf): 246—250°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Benzol und Pyridin mit dunkelgelbrother Farbe. Lösung in conc. Schwefelsäure rothgelb, in alkoholischem Kali roth.

α-Naphtochinonphenylhydrazon-p, p'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan $C_{33}H_{32}ON_4 = C_6H_5.NH.N:C_{10}H_5(:O).CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Erwärmen von Benzolazo(4)-α-Naphtol mit p.p'-Tetramethyldiaminobenzhydrol in Alkohol (M., K., *B.* **33**, 2862). Aus α-Naphtochinon-p,p'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan und Phenylhydrazin in Eisessig (M., K.). — Hellrothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 200,5°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser und wässerigen Alkalien. Auf Zusatz von Alkali färben sich die gelbrothen Lösungen in Alkohol, Aceton und Pyridin purpurroth. Lösung in conc. Schwefelsäure blauviolett, in conc. Salzsäure rothviolett. Durch Reduction entsteht 4-Amino-1-Naphtol-Tetramethyldiaminodiphenylmethan. — $C_{33}H_{32}ON_4.3HCl$. Rothe Nadeln. Lösung in Alkohol und Wasser ziegelroth. — Pikrat $C_{33}H_{32}ON_4.2C_6H_3O_7N_3$. Tiefrothe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 201° (unter Zersetzung). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Acetyl-α-Naphtochinonphenylhydrazon-p,p-Tetramethyldiaminodiphenylmethan $C_{35}H_{34}O_2N_4 = C_6H_5.N(CO.CH_3).N:C_{10}H_5(:O).CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Kochen der Base (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (M., K., *B.* **33**, 2863). — Dunkelgelbes, aus mikroskopischen Prismen bestehendes Pulver aus Alkohol. Zersetzt sich bei 123°. Leicht löslich in Pyridin, schwerer in Aether, Benzol und Eisessig. Lösung in conc. Salzsäure roth, in conc. Schwefelsäure blau. Durch Reduction entsteht Acetanilid und 4-Amino-1-Naphtol-Tetramethyldiaminodiphenylmethan.

*Derivate der Campherarten und indifferenten Stoffe (*S. 795—796*).

Phenylhydrazon des Ketoterpins (vgl. Spl. Bd. III, S. 353) $C_{16}H_{24}O_2N_2$ $= C_6H_5.NH.N:C<\frac{CH_2.CH[C(OH)(CH_3)_2]}{C(OH)(CH_3) — CH_2}>CH_2$. Nadeln oder Würfel. Schmelzp.: 150° bis 160° (Baeyer, *B.* **31**, 3216).

***Campherphenylhydrazon** $C_{16}H_{22}N_2 = C_{10}H_{16}(:N_2H.C_6H_5)$ (*S. 795—796*). Durch Erwärmen einer alkoholischen Thiocampherlösung mit Phenylhydrazin (Wuyts, *B.* **36**, 868). — Wird durch Hydroxylaminchlorhydrat in Campheroxim verwandelt (Fulda, *M.* **23**, 914).

***Campherchinonphenylhydrazon** $C_{16}H_{20}ON_2$ =

```
CH2—CH——C:N.NH.C6H5
|    C(CH3)2    |
CH2—CH(CH3).CO
```

(*S. 796, Z. 11 v. u.*). *B.* Aus α,α-Bromnitrocampher bei Einwirkung von Phenylhydrazin, neben Nitrocampher und Campherphenylhydrazon (s. o.) (FORSTER, *Soc.* **81**, 869). Durch Einwirkung neutraler Diazoniumsalzlösungen auf camphercarbonsaures Natrium (BETTI, *B.* **32**, 1995). — Schmilzt unscharf bei 187—189°. Löst sich in salpetrige Säure enthaltender Schwefelsäure mit rother Farbe, welche schnell purpurn und endlich tief kirschroth wird (F.). Zeigt in einigen Lösungsmitteln Mutarotation, z. B. in Benzol und Aethylacetat; $[\alpha]_D$ constant: +436—440° in 1%iger alkoholischer Lösung; die Umlagerung wird durch Spuren von Basen beschleunigt, durch Säuren verzögert (LAPWORTH, HANN, *Soc.* **81**, 1515).

Nach BETTI (*B.* **32**, 1996) lassen sich aus dem rohen Campherchinonphenylhydrazon die desmotropen Formen darstellen.

Enolform $C_8H_{14}<\begin{matrix}C.N:N.C_6H_5\\ \ddot{C}.OH\end{matrix}$. *B.* Durch Behandeln des Rohproducts der Reaction mit Ligroïn und Umkrystallisiren aus Alkohol. — Dicke braungelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 180°. Unlöslich in Aetzalkalien. Absolut-ätherische $FeCl_3$-Lösung färbt die kalte Benzollösung tief rubinroth.

Ketoform $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:N.NH.C_6H_5\\ CO\end{matrix}$ (vgl. dagegen L., H., *Soc.* **81**, 1514). *B.* Durch Umkrystallisiren der Enolform aus Benzol in Gegenwart kleiner Mengen Piperidin. — Gelbe Kryställchen aus Benzol. Schmelzp.: 155°. Unlöslich in Aetzalkalien. Absolut-ätherische $FeCl_3$-Lösung färbt die Benzollösung nicht bezw. erst nach mehreren Stunden oder beim Erwärmen. Geht durch zweimaliges Umkrystallisiren aus 95%igem Alkohol in die Enolform über.

Ketoenolmischform. *B.* Durch Umkrystallisiren der Enolform aus Eisessig oder Zufügen von verdünnter Kalilauge zur kalten alkoholischen Lösung derselben. Durch Erhitzen der Enolform auf den Schmelzpunkt und Umkrystallisiren aus trockenem Benzol. Durch wiederholtes Umkrystallisiren der Ketoform aus Benzol oder Erhitzen auf den Schmelzpunkt. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 167°. Giebt die Eisenreaction. Lösung in conc. Schwefelsäure orangeroth. Geht beim Umkrystallisiren aus Alkohol in die Enolform, beim Umkrystallisiren aus Benzol + etwas Piperidin in die Ketoform über.

Campherchinon-p-Bromphenylhydrazon $C_{16}H_{19}ON_2Br = C_{10}H_{14}O:N.NH.C_6H_4Br$. *B.* Beim Mischen verdünnter essigsaurer Lösungen der Componenten (L., CHAPMAN, *Soc.* **79**, 380). — Gelbe rhomboëdrische Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 215—216°. Schwer löslich in Alkohol.

Monophenylhydrazon des „Campherisochinons" (vgl. Spl. Bd. III, S. 371), welch' letzteres wahrscheinlich **Menthadiën[1,4(8)]-ol(2)-on(3)** ist $C_{16}H_{20}ON_2 = C_{10}H_{13}(OH):N.NH.C_6H_5$. Weisse Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 169—170° (MANASSE, SAMUEL, *B.* **35**, 3838). Giebt mit conc. Schwefelsäure eine dunkelblaue Färbung.

Phenylhydrazon des β-Oxycamphers $C_{16}H_{22}ON_2$. *B.* Aus β-Oxycampher und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (MANASSE, *B.* **35**, 3817). — Pyramidenförmige Krystalle (aus Alkohol und Wasser). Schmelzp.: 111—113°.

Bisphenylhydrazon des Azocamphanons $C_{32}H_{40}N_6$ =

$C_8H_{14}<\begin{matrix}C:N\\ \dot{C}:N.NH.C_6H_5\end{matrix}\quad\begin{matrix}N:C\\ C_6H_5.NH.N:\dot{C}\end{matrix}>C_8H_{14}$. Gelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 216° (ANGELI, *G.* **24** II, 320).

Phenylhydrazon des Dicamphochinons s. *Hptw. Bd. III, S. 501.*

Phenylhydrazon des Ketons $C_{10}H_{15}O_2Cl$ aus Pinolglykolchlorhydrin (vgl. Spl. Bd. III, S. 352, Z. 17 v. u.) $C_{16}H_{21}ON_2Cl = C_{10}H_{15}OCl:N.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Keton $C_{10}H_{15}O_2Cl$ (GINSBERG, *Ж.* **30**, 681; *C.* **1899** I, 50). — Schmelzp.: 107—108°.

S. 797, Z. 3—4 v. o. die Formeln müssen lauten: „$C_{18}H_{20}O_4N_2 = (CH_3.O)_2C_{10}H_6O_2(:N_2H.C_6H_5)$".

S. 797, Z. 7—8 v. o. die Formeln müssen lauten: „$C_{20}H_{24}O_4N_2 = (C_2H_5.O)_2C_{10}H_6O_2(:N_2H.C_6H_5)$".

Phenylhydrazinderivat des Quassiins s. *Hptw. Bd. III, S. 647.*

*Derivate der Basen (S. 797—800).

p-Bromphenylhydrazon des Chinizins (vgl. Spl. Bd. III, S. 630) $C_{24}H_{22}ON_4Br$. Gelbe Krystallwarzen. Schmelzp.: [illegible] (Knorr, Brunn, Fertig[illegible], B. 33, [illegible]).

Phenylhydrazon des [illegible] (vgl. Spl. Bd. III, S. 630) $C_{24}H_{22}O_2N_4$. Krystalle. Schmelzp.: 146° (K., B., F., B. 33, [illegible]).

Phenylhydrazon des [illegible] (vgl. Spl. Bd. III, S. 638) $C_{22}H_{22}N_4$ = $C_{16}H_{16}N_2$. N NH C_6H_5. Schmelzp.: [illegible] unter Zersetzung. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol (Skraup, Zwerger, M. 21, 568).

Phenylhydrazon des 3.3-Dimethyl-4-Ketopyrrolidons(2) (vgl. S. 51) $C_{12}H_{15}ON_3$ = $HN<{CH_2.C:N.NH.C_6H_5 \atop CO.C(CH_3)_2}$. Prismen aus Methylalkohol, die bei 161° erweichen und bei 168° schmelzen (Conrad, Hock, B. 32, 1201).

Phenylhydrazon des 1-Phenyl-3.3-Dimethyl-4-Ketopyrrolidons(2) (vgl. S. 51) $C_{18}H_{19}ON_3$ = $C_6H_5.N<{CH_2.C:N.NH.C_6H_5 \atop CO.C(CH_3)_2}$. Blättchen aus Alkohol, die bei 180° sich gelb färben und sintern und bei [illegible] völlig geschmolzen sind (C., H., B. 32, 1201).

Phenylhydrazon des 2.5.5-Trimethyl-4-Keto-6-Oxy-4.5-Dihydropyridins (vgl. S. [illegible]) $C_{14}H_{[illegible]}ON_3$ = [structure: N; $CH_3.C$ — C.OH; HC — $C(CH_3)_2$; $C.N.NH.C_6H_5$]. Gelbe Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 155° (Conrad, Gast, B. 31, 1343).

S. 798, Z. 11 v. u. lies die Structurformel wie folgt: $C_6H_5.N<{N \text{———} C.CO_2H \atop C(C_6H_5N)\cdot CH}$.

α-Pyrrolaldehyd-Phenylhydrazon (vgl. S. [illegible]) $C_{11}H_{11}N_3$ = $NC_4H_4.CH:N.NH.C_6H_5$. Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: [illegible]. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Ligroïn (Bamberger, Djierdjian, B. 33, 539).

α-Pyrrolaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon $C_{11}H_{10}O_2N_4$ = $NC_4H_4.CH:N.NH.C_6H_4.NO_2$. Schwarzrothe, stahlblau glänzende Nadeln aus Xylol. Schmelzp.: 182.5—183°. Schwer löslich in Wasser und CCl_4, sonst leicht löslich. In verdünnter Natronlauge mit intensiv violettrother Farbe unter Zersetzung löslich. Die Lösungen in Aethyl- und Methyl-Alkohol, Essig und Essigester sind [illegible], in Xylol, CCl_4, $CHCl_3$ und Aether bräunlichgelb gefärbt. Die Chloroformlösung hellt sich beim Erhitzen merklich auf, um beim Erkalten wieder nachzudunkeln (B., D., B. 33, 540).

Phenylhydrazon des γ-Lutidons $C_{13}H_{15}N_3$ = $C_6H_5.NH.N:C<{CH:C(CH_3) \atop CH:C(CH_3)}>NH$. B. Aus γ-Lutidon (S. 102) und essigsaurem Phenylhydrazin (Petrenko-Kritschenko, Mossetschwili, J. pr. [2] 64, 498). — Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

***Methylphenylpyridazoncarbonsäure** $C_{12}H_{10}O_3N_2$ = $HO_2C.C{\text{---}}CH{=}C.CH_3$ / $N.N(C_6H_5).CO$ (S. 799, Z. 6 v. o.). B. Man kocht die Lösung von 1 Thl. Phenylhydrazon des Lactons der 2-Methylpentanol(2)-on(4)-disäure (S. 469—470) in 3 Thln. Natronlauge (1 : 7) einige Male auf, setzt 10 Thle. 20%ige Salzsäure zu und erhitzt ½ Stunde lang unter Rückfluss zum Sieden (Wolff, A. 317, 13; vgl. Jones, A. 319, 125). — Weisse Kryställchen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 213—214° (W.), 215—216° (J.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, Benzol und kaltem Wasser. Liefert beim Erhitzen auf 220—240° 2-Phenyl-4-Methylpyridazon(3) (S. 555). — $K.C_{12}H_9O_3N_2$. Leicht löslich in Wasser.

Aethylester $C_{14}H_{14}O_3N_2$ = $C_6H_5.N.N:C(CO_2.C_2H_5).CH:C(CH_3).CO$. B. Aus dem Phenylhydrazon des Lactons des 2-Methylpentanol(2)-on(4)-disäure(1)-äthylesters (S. 470) durch Erhitzen mit Alkohol, der mit HCl gesättigt ist, oder durch Sättigen einer alkoholischen Lösung des Phenylhydrazons des Lactons der 2-Methylpentanol(2)-on(4)-disäure (S. 469—470) mit HCl ohne Kühlung (vgl. J., B. 32, 254). — Schmelzp.: 125°. Unlöslich in Wasser.

Als γ-Lutidon-β-Carbonsäurephenylhydrazon $CH_3.C.NH \ldots C.CH_3$ / $HC.C(:N.NH.C_6H_5).C.CO_2H$ ist [illegible] die 2,6-Dimethyl-4-Phenylhydrazinonikotinsäure (*Spl. zu Bd. IV, S. 1136*) [illegible].

2-Acetopyridincarbonsäure(3)-Phenylhydrazonanhydrid *s. Hptw. Bd. IV, S. 156, Z. 5 v. u.*

Phenylhydrazon des α-Pyridoylessigesters (vgl. S. 118) $C_{16}H_{17}O_2N_3$ = $NC_5H_4.C(:N.NH.C_6H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$. Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 122° (PINNER, *B.* **34**, 4238). — Pikrat $C_{16}H_{17}O_2N_3.C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 197°.

Phenylhydrazon des γ-Pyridoylessigesters $C_{16}H_{17}O_2N_3$ = $NC_5H_4.C(:N.NH.C_6H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Zusatz von Phenylhydrazin zur alkoholischen Lösung des Esters (S. 118) (PI., *B.* **34**, 4249). — Nadeln. Geht durch Erhitzen mit etwas Essigsäure in das Phenyl-γ-Pyridylpyrazolon (Spl. zu Bd. IV, S. 1158) über).

Phenylhydrazon der Phenyl-β-Pyridylketon-Bz-p-Carbonsäure $C_{19}H_{15}O_2N_3$ = $CO_2H\cdot C_6H_4-C(:N\cdot NH.C_6H_5)-C_5H_4N$. *B.* Aus der Säure (S. 119) und Phenylhydrazin (FULDA, *M.* **21**, 991). — Gelbe Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 246—248°.

S. 799, Z. 20 v. u. die Structurformel muss lauten: $C_5H_3N(CO.N_2H_2.C_6H_5)_2$.

Phenylhydrazonanhydrid der β-Benzoylpikolinsäure-Bz-p-Carbonsäure $C_{20}H_{13}O_2N_3$ = (C—$C_6H_4.CO_2H$; N; $N.C_6H_5$; N; CO). *B.* Aus Benzoylpikolinsäure-p-Carbonsäure (S. 128) und Phenylhydrazin (FULDA, *M.* **21**, 987). — Gelbe Krystallmasse, bei 320° noch nicht geschmolzen. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

Phenylhydrazon des Methyl-γ-Pyridylketons (vgl. S. 133) $C_{12}H_{13}N_3$ = $NC_5H_4.C(:N.NH.C_6H_5).CH_3$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 150° (PI., *B.* **34**, 4251).

Phenylhydrazon des Phenyl-α-Pyridylketons (vgl. S. 135) $C_{18}H_{15}N_3$ = $C_6H_5.C(:N.NH.C_6H_5).C_5H_4N$. Gelbliche Krystalle (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 136—137° (TSCHITSCHIBABIN, *Ж.* **33**, 702; *C.* **1902** I, 206).

Phenylhydrazon des Phenyl-γ-Pyridylketons (vgl. S. 134) $C_{18}H_{15}N_3$ = $C_6H_5.C(:N.NH.C_6H_5).C_5H_4N$. Krystalle. Schmelzp.: 181—182° (TSCH., *Ж.* **33**, 706; *C.* **1902** I, 206).

Phenylhydrazon des p-Nitro-ω-α-Pyridylacetophenons (vgl. S. 135) $C_{19}H_{16}O_2N_4$ = $NO_2.C_6H_4.C(:N.NH.C_6H_5).CH_2.C_5H_4N$. — Pikrat $C_{19}H_{16}O_2N_4.C_6H_3O_7N_3$. Dunkelgelbe Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 155° (KNICK, *B.* **35**, 1166)

Phenylhydrazon des trans-o-Nitrostyryl-α-Pyridylketons (vgl. S. 136) $C_{20}H_{16}O_2N_4$ = $NC_5H_4.C(:N.NH.C_6H_5).CH:CH.C_6H_4.NO_2$. Gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 137° (C. u. A. ENGLER, *B.* **35**, 4066).

Phenylhydrazon des 2-Methyl-3-Benzoylcamphenpyrrols (vgl. S. 156) $C_{26}H_{29}N_3$ = $C_8H_{14}<\begin{matrix} C & — & C.C(:N.NH.C_6H_5).C_6H_5 \\ C.NH.C.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Phenylhydrazin in siedendem Eisessig (DUDEN, TREFF, *A.* **313**, 58). — Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 132°.

***Tetrahydrochinolinglykopyrogallolphenylhydrazon** (*S. 800*). *Der Artikel ist hier zu streichen. Vgl.* **Phenylhydrazon des exo-Phenylhydrazinogallacetophenons** *Hptw. Bd. IV, 772 und Spl. Bd. IV, S. 503.*

Isatinphenylhydrazon *s. S. 455.*

Phenylhydrazinderivat des Acetylmethylketols *s. Hptw. Bd. IV, S. 242.*

4-Oxy-3-Acetoisocarbostyrilphenylhydrazon (vgl. S. 222) $C_{17}H_{15}O_2N_3$ = $C_6H_4<\begin{matrix} CO—NH \\ C(OH):C.C(:N.NH.C_6H_5).CH_3 \end{matrix}$ oder $C_6H_4<\begin{matrix} CO \quad NH \\ C(:N.NH.C_6H_5).CH.CO.CH_3 \end{matrix}$. Citronengelbe, sechsseitige, mikroskopische Plättchen. Schmilzt bei 250° unter Aufschäumen (GABRIEL, COLMAN, *B.* **33**, 2633).

Isopyrophtalonphenylhydrazon (vgl. S. 248) $C_{20}H_{15}ON_3$ = $C_{14}H_9ON(:N.NH.C_6H_5)$. Hellbraune Blätter mit 2 Mol. H_2O (aus Eisessig + Wasser). Sintert bei 123°, schmilzt bei 127°. Leicht löslich in heissem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether (v. HUBER, *B.* **36**, 1662).

S. 800, Z. 5 v. u. statt: „**Pyridinphenylonketon ....**" *lies:* „**Pyridinphenylenketon ....**".

Phenylhydrazinderivat des Acridylaldehyds *s. Hptw. Bd. IV, S. 422.*

Phenylhydrazon des Chinolylenphenylenketons (vgl. S. 271) $C_{22}H_{15}N_3$ = $NC_{16}H_9(:N.NH.C_6H_5)$. Goldgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 183° (NÖLTING, BLUM, *B.* **34**, 2470).

p-Nitrophenylhydrazon des Chinolylenphenylenketons (vgl. S. 271) $C_{22}H_{16}O_2N_4$ = $NC_{14}H_9:N.NH.C_6H_4.NO_2$). Orangefarbene Krystallmasse aus Eisessig. Schmelzp.: 256°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol (N., B., *B.* **34**, 2471).

Phenylhydrazinderivat des α-Chinophtalins $C_{24}H_{17}ON_3$ *s. S. 198.*

***1-Phenyl-3-Methyl-4-Keto-5-Pyrazolon-4-Phenylhydrazon** (*S. 801*). *Der Artikel ist hier zu streichen. Vgl.* **Benzolazophenylmethylpyrazolon** *Hptw. Bd. IV, S. 1488, Z. 13 v. u. und Spl. dazu.*

Derivate der 4-Ketopyrazolon(5)-Carbonsäure(3) *s. Hptw. Bd. IV, S. 729, Z. 1–17 v. o. und Z. 23–1 v. u. und S. 730, Z. 1—20 v. o., sowie im Spl. Bd. IV, S. 473 den Artikel* **Tartrazinsäure.**

Phenylhydrazon des 4-Methyl-3-Acetopyrazol-5-Carbonsäureäthylesters

$$C_{15}H_{18}O_2N_4 = \begin{matrix} CH_3.C-C.C(CH_3):N.NH.C_6H_5 \\ \quad | \qquad >N \\ C_2H_5.CO_2.C.NH \end{matrix}$$

Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 197—198°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn und Benzol (Klages, Rosenburg, *B.* **36**, 1130).

Phenylhydrazon des 4-Methyl-3(5)-Acetopyrazols $C_{12}H_{14}N_4$ =

$$\begin{matrix} CH_3.C-C.C(CH_3):N.NH.C_6H_5 \\ | \qquad >N \\ CH\;NH \end{matrix}$$

Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 135—136°. Leicht löslich in Alkohol und Aether (K., R., *B.* **36**, 1132).

Phenylhydrazon des 3-Methyl-1-Phenyl-4-Benzoyl-5-Chlorpyrazols $C_{23}H_{19}N_4Cl$

$$= \begin{matrix} N.N(C_6H_5).CCl \\ H_3C.C\text{———}C.C(:N.NH.C_6H_5).C_6H_5 \end{matrix}$$

B. Durch Erhitzen von 3-Methyl-1-Phenyl-4-Benzoyl-5-Chlorpyrazol mit Phenylhydrazin auf 150—160° (Michaelis, Bender, *B.* **36**, 526). — Gelbliche Würfel aus Alkohol. Schmelzp.: 176°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Das Chloratom wird durch Erhitzen mit alkoholischem Kali oder Ammoniak nicht ausgetauscht.

2. *Hydrazine $C_7H_{10}N_2$ (*S. 801—813*).

1) **o-Tolylhydrazin* $CH_3.C_6H_4.NH.NH_2$ (*S. 801—804*). — Phosphat $C_7H_{10}N_2.H_3PO_4$. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert (Raikow, Schtarbanow, *Ch. Z.* **25**, 279).

1-o-Tolyl-4-Phenylsemicarbazid $C_{14}H_{15}ON_3$ = $CH_3.C_6H_4.NH.NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch längeres Erhitzen von 2-o-Tolyl-4-Phenylsemicarbazid (s. u.) im Rohre auf 175° (Busch, Frey, *B.* **36**, 1371). Aus o-Tolylhydrazin und Phenylisocyanat (B., F.). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 142°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Aether.

2-o-Tolyl-4-Phenylsemicarbazid $C_{14}H_{15}ON_3$ = $NH_2.N(C_6H_4.CH_3).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch ½-stdg. Kochen des Dithiokohlensäuredimethylester-2-o-Tolyl-4-Phenylsemicarbazons (S. 531) mit Alkohol und 20%iger Schwefelsäure (B., F., *B.* **36**, 1370). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 136°. Leicht löslich. Isomerisirt sich bei 175° partiell zum 1-o-Tolyl-4-Phenylsemicarbazid (s. o.).

1-Nitroso-1-o-Tolyl-4-Phenylsemicarbazid $C_{14}H_{14}O_2N_4$ = $CH_3.C_6H_4.N(NO).NH.CO.NH.C_6H_5$. Nädelchen. Färbt sich gegen 70° röthlich unter Bildung von o-Tolylazocarbonanilid (s. u.). Schmilzt bei 116° zu einem rothen Oel und zersetzt sich bei 132°. Leicht löslich in Aether und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol. Giebt die Liebermann'sche Reaction (B., F., *B.* **36**, 1371).

o-Tolylazocarbonanilid $C_{14}H_{13}ON_3$ = $CH_3.C_6H_4.N:N.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 1-Nitroso-1-o-Tolyl-4-Phenylsemicarbazid (s. o.) in Alkohol (B., F., *B.* **36**, 1372). Durch Oxydiren von 1-o-Tolyl-4-Phenylsemicarbazid (s. o.) mit $FeCl_3$ (B., F.). — Dunkelrothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 132—133° (unter Aufschäumen).

o-Tolyldithiocarbazinsäuremethylester $C_9H_{12}N_2S_2$ = $CH_3.C_6H_4.NH.NH.CS.SCH_3$. *B.* Aus o-Tolylhydrazin, CS_2, CH_3J und KOH in Alkohol (B., F., *B.* **36**, 1370). — Wasserhelle Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 148°.

1-o-Tolyl-4-Methylthiosemicarbazid $C_9H_{13}N_3S$ = $CH_3.C_6H_4.NH.N.CS.NH.CH_3$. *B.* Aus o-Tolylhydrazin und Methylsenföl in Alkohol (Marckwald, *B.* **32**, 1085). — Schmelzp.: 148—150°.

*1-o-Tolyl-4-Aethylthiosemicarbazid $C_{10}H_{15}N_3S$ = $CH_3.C_6H_4.NH.NH.CS.NH.C_2H_5$ (*S. 802*). Schmelzp.: 130—131° (M., *B.* **32**, 1085).

*1-o-Tolyl-4-Phenylthiosemicarbazid $C_{14}H_{15}N_3S$ = $CH_3.C_6H_4.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$ (*S. 802*). Schmelzp.: 146—147° (M., *B.* **32**, 1085).

1-o-Tolyl-4-α-Naphtylthiosemicarbazid $C_{18}H_{17}N_3S = CH_3.C_6H_4.NH.NH.CS.NH.C_{10}H_7$. *B.* Aus o-Tolylhydrazin und α-Naphtylsenföl in Alkohol (M., *B.* **32**, 1086). — Schmelzp.: 176°.

o-Tolyldithiobiazolonthiol $C_9H_8N_2S_3 = \begin{matrix} CH_3.C_6H_4.N—N \\ CS.S.C.SH \end{matrix}$. *B.* Aus o-Tolylhydrazin, CS_2 und alkoholischem Kali (B., Münker, *J. pr.* [2] **60**, 212). — Weisse krystallinische Masse. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Leicht oxydirbar zum Disulfid (hellgelbe Nadeln oder Blättchen), das durch Anilin o-Tolyldithiobiazolinthioaminobenzol (s. u.) liefert. Das Kaliumsalz ist auch in Alkohol leicht löslich.

Methyläther, o-Tolyldithiobiazolonthiomethan $C_{10}H_{10}N_2S_3 = C_9H_7N_2S_2.S.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 98° (B., Mü., *J. pr.* [2] **60**, 213).

p-Aminophenyläther, o-Tolyldithiobiazolonthioaminobenzol $C_{15}H_{13}N_3S_3 = C_9H_7N_2S_2.S^1.C_6H_4.NH_2{}^4$. *B.* Aus dem Disulfid des o-Tolyldithiobiazolonthiols (s. o.) durch Anilin (B., Mü., *J. pr.* [2] **60**, 213). — Weisse Nädelchen. Schmelzp.: 128°.

3-o-Tolyl-5-Anilinothiobiazolon(2) $C_{15}H_{13}ON_3S = \begin{matrix} C_6H_5.NH.C.S \\ \| \quad >CO \\ N\ N.C_6H_4.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus 1-o-Tolyl-4-Phenylthiosemicarbazid (S. 531) und Phosgen in Benzol (Ma., *B.* **32**, 1085). — Schmelzp.: 197°.

o-Tolylhydrazin-a-Carbonsäureanilid-b-Dithiocarbonsäuremethylester $C_{16}H_{17}ON_3S_2 = CH_3.C_6H_4.N(CO.NH.C_6H_5).NH.CS.SCH_3$. *B.* Aus o-Tolyldithiocarbazinsäuremethylester (S. 531) und Phenylisocyanat in Benzol (B., F., *B.* **36**, 1370). — Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol.

Dithiokohlensäuredimethylester-2-o-Tolyl-4-Phenylsemicarbazon $C_{17}H_{19}ON_3S_2 = CH_3.C_6H_4.N(CO.NH.C_6H_5)N:C(SCH_3)_2$. *B.* Durch Methyliren von o-Tolylhydrazin-a-Carbonsäureanilid-b-Dithiocarbonsäuremethylester (s. o.) in alkoholisch-alkalischer Lösung (B., F., *B.* **36**, 1370). — Nadeln. Schmelzp.: 98°. Leicht löslich.

o-Tolylhydrazon des Glyoxylsäureamids $C_9H_{11}ON_3 = CH_3.C_6H_4.NH.N:CH.CO.NH_2$. *B.* Aus dem o-Tolylhydrazoncyanessigester (10 g), in Wasser suspendirt, mittels der doppelten theoretischen Menge KOH (Weissbach, *J. pr.* [2] **67**, 410). — Schwach gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 186°. Giebt mit salpetriger Säure in Eisessig eine Nitrosoverbindung $C_9H_{10}O_2N_4$.

o-Tolylhydrazon des Aethyloxalsäurechlorids $C_{11}H_{13}O_2N_2Cl = C_7H_7.NH.N:CCl.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus o-Diazotoluol und α-Chloracetessigester in Gegenwart von Natriumacetat (Favrel, *C. r.* **134**, 1313). — Blassgelbe Nadeln. Schmelzp.: 74—75°.

o-Tolylhydrazon des Brenztraubensäurenitrils $C_{10}H_{11}N_3 = CH_3.C_6H_4.NH.N:C(CH_3).CN$. *B.* Analog der entsprechenden Phenylverbindung (S. 452) (F., *C. r.* **132**, 984; *Bl.* [3] **27**, 197). — Schmelzp.: 131—132°.

S. 803, Z. 25 v. o. statt: „**o-Tolyhydrazonopropionsäure**" *lies:* „**o-Tolyhydrazinopropionsäure**".

o-Tolylhydrazon der Butanon(2)-säure(1) $C_{11}H_{14}O_2N_2 = CH_3.C_6H_4.NH.N:C(CH_2.CH_3).CO_2H$. *B.* Durch Einwirkung von Diazo-o-Toluol auf Aethylmalonsäureester (F., *Bl.* [3] **27**, 328). — Schmelzp.: 156°.

o-Tolylhydrazon des Butanon(2)-nitrils(1) $C_{11}H_{13}N_3 = C_7H_7.NH.N:C(CN).CH_2.CH_3$. Schmelzp.: 114—115° (F., *C. r.* **132**, 985; *Bl.* [3] **27**, 199).

S. 803, Z. 13 v. u. statt: „515" lies: „545".

o-Tolylhydrazinsulfonsäure(4) $C_7H_{10}O_3N_2S = (CH_3)^1C_6H_3(SO_3H)^4(NH.NH_2)^2$. *B.* Aus der entsprechenden o-Toluidinsulfonsäure(4) mit salpetriger Säure u. s. w. (Limpricht, *B.* **18**, 2193). — Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, kaum löslich in Alkohol. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Hellrothe zerfliessliche Prismen. — $Ba\bar{A}_2$. Krystallpulver.

1-Benzal-2-o-Tolyl-4-Phenylsemicarbazid $C_{21}H_{19}ON_3 = C_6H_5.CH:N.N(C_6H_4.CH_3).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 2-o-Tolyl-4-Phenylsemicarbazid (S. 530) mit Benzaldehyd (Busch, Frey, *B.* **36**, 1371). — Nadeln (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 118°. Leicht löslich.

o-Tolylhydrazon des Diacetyls $C_{11}H_{14}ON_2 = CH_3.C_6H_4.NH.N:C(CH_3).CO.CH_3$. *B.* Aus Methyl-Acetylaceton und o-Diazotoluol (Favrel, *Bl.* [3] **27**, 338). — Hellgelbe Krystalle. Schmelzp.: 130—131°.

o-Tolylhydrazoxim des Diacetyls $C_{11}H_{15}ON_3 = CH_3.C(:NOH).C(:N.NH.C_7H_7).CH_3$. *B.* Aus dem Monoxim des Diacetyls und o-Tolylhydrazin (Ponzio, *G.* **31** II, 415). — Abgeplattete Prismen. Schmelzp.: 175°.

3-o-Tolylhydrazon des Pentandions(2,3) $C_{12}H_{16}ON_2 = CH_3.C_6H_4.NH.N:C(CO.CH_3).CH_2.CH_3$. *B.* Aus o-Diazotoluol und Aethyl-Acetylaceton in essigsaurer Lösung (F., *Bl.* [3] **27**, 342). — Blassgelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 58—60°.

2) ****m*-Tolylhydrazin*** $CH_3.C_6H_4.NH.NH_2$ (*S. 804*). **1-m-Tolyl-4-Phenylsemicarbazid** $C_{14}H_{15}ON_3 = CH_3.C_6H_4.NH.NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch 20 Minuten langes Erhitzen von 2-m-Tolyl-4-Phenylsemicarbazid (s. u.) auf 160° (Busch, Frey, *B.* **36**, 1373). Aus m-Tolylhydrazin und Phenylisocyanat (B., F.). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 159°. Schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, sehr leicht in Chloroform und Eisessig.

2-m-Tolyl-4-Phenylsemicarbazid $C_{14}H_{15}ON_3 = NH_2.N(C_6H_4.CH_3).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Spaltung des Dithiokohlensäuredimethylester-2-m-Tolyl-4-Phenylsemicarbazons (s. u.) mit verdünnter Schwefelsäure (B., F., *B.* **36**, 1373). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol + Aether). Schmelzp.: 112°. Leicht löslich, ausser in Ligroïn. Geht bei 160° in 1-m-Tolyl-4-Phenylsemicarbazid (s. o.) über.

m-Tolyldithiocarbazinsäuremethylester $C_9H_{12}N_2S_2 = CH_3.C_6H_4.NH.NH.CS.SCH_3$. *B.* Aus m-Tolylhydrazin, CS_2 und CH_3J in alkoholisch-alkalischer Lösung (B., F., *B.* **36**, 1372). — Wasserhelle Nadeln und Blättchen (aus verdünntem Alkohol), die sich an der Luft roth und schliesslich schwarz färben. Schmelzp.: 111°.

m-Tolylhydrazin-a-Carbonsäureanilid-b-Dithiokohlensäuremethylester $C_{16}H_{17}ON_3S_2 = CH_3.C_6H_4.N(CO.NH.C_6H_5).NH.CS.SCH_3$. *B.* Aus m-Tolyldithiocarbazinsäuremethylester (s. o.) und Phenylisocyanat (B., F., *B.* **36**, 1372). — Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 152°.

Dithiokohlensäuredimethylester-2-m-Tolyl-4-phenylsemicarbazon $C_{17}H_{19}ON_3S_2 = CH_3.C_6H_4.N(CO.NH.C_6H_5).N:C(SCH_3)_2$. *B.* Durch Methyliren von m-Tolylhydrazin-a-Carbonsäureanilid-b-Dithiokohlensäuremethylester (s. o.) in alkoholisch alkalischer Lösung (B., F., *B.* **36**, 1373). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 127°. Leicht löslich.

3) ****p*-Tolylhydrazin*** $CH_3.C_6H_4.NH.NH_2$ (*S. 804—811*). *B.* Bei der Reduction von Nitroso-p-Tolylhydroxylamin mit Natriumamalgam (Bamberger, *B.* **31**, 582). — Schmelzp.: 65—66°. Verwendung zur Darstellung von bläulichrothen Farbstoffen durch Condensation mit Phenylhydrazin, o-Tolylhydrazin und deren Derivaten mit Hülfe von conc. Schwefelsäure: Haas, Vidal fix. anil. Dyes, D.R.P. 118609; *C.* **1901** I, 718. — **Phosphat** $C_7H_{10}N_2.H_3PO_4$. Blättchen (aus siedendem Wasser). Verändert sich beim Kochen mit Wasser nicht (Raikow, Schtarbanow, *Ch. Z.* **25**, 279).

p-Tolylnitrosohydrazin $C_7H_9ON_3 = CH_3.C_6H_4.N(NO).NH_2$. *B.* Aus salzsaurem p-Tolylhydrazin und $NaNO_2$ in wässeriger Lösung bei 0° (Vosmincker, *B.* **32**, 2491). — Nädelchen aus Benzol-Ligroïn, die sich leicht bräunen. Schmelzp.: 74°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$, unlöslich in Wasser und Ligroïn.

3-Nitro-p-Tolylhydrazin $C_7H_9O_2N_3 = (CH_3)^1C_6H_3(NO_2)^3(NH.NH_2)^4$. *B.* Aus diazotirtem 3-Nitro-p-Toluidin durch $SnCl_2$ + HCl (Pope, Hird, *Soc.* **79**, 1142; vgl. Zincke, Schwarz, *A.* **307**, 41 Anm.). — Dunkelrothe Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 110°. Sehr leicht löslich in Aceton, löslich in Aether, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Ligroïn. — $C_7H_9O_2N_3.HCl$. Orangerothe Nadeln oder Platten aus Wasser. Schmelzp.: 190—191° (unter Zersetzung).

a-Methyl-a-p-Tolylhydrazin $C_8H_{12}N_2 = CH_3.N(C_6H_4.CH_3).NH_2$. *B.* Durch Reduction von Nitroso-Methyl-p-toluidin mit Zinkstaub und Eisessig (Lassar-Cohn, v. Zembrzuski, *B.* **32**, 3062). — Oel. Sehr wenig löslich in Wasser, sonst leicht löslich. Färbt sich an der Luft bald dunkel. Reducirt Fehling'sche Lösung selbst beim Kochen nur sehr wenig. — $C_8H_{12}N_2.HCl$. Krystallisirt aus Alkohol.

b-Acetyl-a-Nitrotolylhydrazin, Acetyl-3-Nitro-p-tolylhydrazin $C_9H_{11}O_3N_3$ =

$H_3C\cdot\langle\ \ \rangle\cdot NH.NH.CO.CH_3$. *B.* Aus Nitrotolylhydrazin (s. o.) und Eisessig beim

NO_2

Erhitzen (Pope, Hird, *Soc.* **79**, 1144). — Goldgelbe Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 161°.

p-Tolylcarbazinsäureäthylester $C_{10}H_{14}O_2N_2 = CH_3.C_6H_4.NH.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus p-Tolylhydrazin und Chlorameisensäureester (Busch, Heinrichs, *B.* **34**, 2335). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 89—90°. Leicht löslich.

***p-Tolylsemicarbazid** $C_8H_{11}ON_3 = CH_3.C_6H_4.NH.NH.CO.NH_2$ (*S. 805*). *B.* Aus salzsaurem p-Tolylhydrazin und Kaliumcyanat (Young, Stockwell, *Soc.* **73**, 368; Bamberger, *B.* **35**, 1429). — Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 190—191° (corr.) (Ba.); 187° bis 188° (Y., S.). Leicht löslich in heissem Wasser und heissem Alkohol. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ und Schwefelsäure entsteht p-Toluolazocarbonamid (s. u.).

Nitrotolylsemicarbazid $C_8H_{10}O_3N_4$ = $H_3C\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus 3-Nitrotolylhydrazin-Chlorhydrat (S. 532) und Kaliumcyanat in wässeriger Lösung (POPE, HIRD, *Soc.* **79**, 1148). — Gelbe Nadeln (aus viel Wasser). Schmelzp.: 201° (unter Zersetzung). Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die wässerige Lösung giebt mit alkoholischer Kalilauge in der Kälte eine tiefviolette Färbung und scheidet beim Stehen eine krystallinische Verbindung ab.

1-p-Tolyl-4-Phenylsemicarbazid $C_{14}H_{15}ON_3$ = $CH_3.C_6H_4.NH.NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch 1/2-stdg. Schmelzen von 2-p-Tolyl-4-Phenylsemicarbazid (s. u.) unter Luftabschluss (BU., FREY, *B.* **36**, 1375). Aus p-Tolylhydrazin und Phenylisocyanat (BU., F.). — Wasserhelle Nadeln aus Essigester. Schmelzp.: 171°. Wandelt sich bei längerem Erhitzen auf 180° partiell in eine bei 198° unter Zersetzung schmelzende, in Essigester schwer lösliche Verbindung um.

2-p-Tolyl-4-Phenylsemicarbazid $C_{14}H_{15}ON_3$ = $NH_2.N(C_6H_4.CH_3).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus dem Carbanilsäurederivat des Di-p,p'-methylformazylwasserstoffs durch 1/2-stdg. Kochen mit Alkohol + verdünnter Schwefelsäure (BU., F., *B.* **36**, 1374). — Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 184—185°. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, ziemlich leicht in heissem Alkohol und Benzol. Liefert mit salpetriger Säure a-Phenyl-b-p-Tolylharnstoff. Lagert sich beim Schmelzen partiell in 1-p-Tolyl-4-Phenylsemicarbazid (s. o.) um. — $C_{14}H_{15}ON_3.HCl$. Nädelchen (aus alkoholischer Salzsäure + Aether). Schmelzp.: 170° (unter Zersetzung). Wird von Wasser zerlegt.

1-Acetyl-1-p-Tolylsemicarbazid $C_{10}H_{13}O_2N_3$ = $C_7H_7.N(CO.CH_3).NH.CO.NH_2$. Tafeln. Schmelzp.: 212,5°. Löslich in heissem Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether (Y., S., *Soc.* **73**, 369).

1-Benzoyl-1-p-Tolylsemicarbazid $C_{15}H_{15}O_2N_3$ = $C_7H_7.N(CO.C_6H_5).NH.CO.NH_2$. Farblose Blätter. Schmelzp.: 218° (Y., S., *Soc.* **73**, 369).

2-Phenyl-5-p-Tolylcarbazid-1-Carbonsäureäthylester $C_{17}H_{20}O_3N_4$ = $C_2H_5.O.CO.NH.N(C_6H_5).CO.NH.NH.C_7H_7$. *B.* Aus dem Chlorid des Phenylhydrazin-a,b-Dicarbonsäure-b-Aethylesters durch p-Tolylhydrazin (BU., *C.* **1901** I, 936). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 200°. Ziemlich löslich in Aether und Benzol.

Chlorid des p-Tolylhydrazin-a,b-Dicarbonsäure-b-Aethylesters $C_{11}H_{13}O_3N_2Cl$ = $CH_3.C_6H_4.N(COCl).NH.CO.O.C_2H_5$. *B.* Aus p-Tolylcarbazinsäureäthylester (S. 532) und Phosgen in Benzoltoluol (BU., HE., *B.* **34**, 2338; B., *C.* **1901** I, 936). — Nädelchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 94°.

2-p-Tolyl-4-Phenylsemicarbazid-1-Carbonsäureäthylester $C_{17}H_{19}O_3N_3$ = $C_2H_5.O_2C.NH.N(C_7H_7).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus dem Chlorid des p-Tolylhydrazin-a,b-Dicarbonsäure-b-Aethylesters (s. o.) und Anilin (BU., HE., *B.* **34**, 2339). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 96—97°. Leicht löslich, ausser in Ligroïn.

5-Phenyl-2-p-Tolylcarbazid-1-Carbonsäureäthylester $C_{17}H_{20}O_3N_4$ = $C_2H_5.O.CO.NH.N(C_7H_7).CO.NH.NH.C_6H_5$. *B.* Aus dem Chlorid des p-Tolylhydrazin-a,b-Dicarbonsäure-b-Aethylesters (s. o.) durch Phenylhydrazin (BU., *C.* **1901** I, 936). — Nädelchen. Schmelzp.: 174—175°.

***p-Tolyldithiocarbazinsäure** $C_8H_{10}N_2S_2$ = $CH_3.C_6H_4.N_2H_2.CS.SH$ (*S. 805*). — **Kaliumsalz** $K.C_8H_9N_2S_2$. *B.* Aus p-Tolylhydrazin, CS_2 und alkoholischem Kali in wenig Alkohol (BU., *J. pr.* [2] **60**, 219). Weisse Nadeln. Löslich in Alkohol. Setzt sich mit Alkylhalogeniden in Alkohol schon in der Kälte um zu Estern, ebenso mit Aldehyden zu Biazolinthiolen (S. 537).

p-Tolyldithiocarbazinsäuremethylester $C_9H_{12}N_2S_2$ = $C_7H_7.N_2H_2.CS.S.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 149°. Ist leicht löslich. Condensirt sich mit Aldehyden zu Methyläthern von Thiobiazolinthiolen (S. 537) (BU., *J. pr.* [2] **60**, 220).

Aethylester $C_{10}H_{14}N_2S_2$ = $C_7H_7.N_2H_2.CS.S.C_2H_5$. Säulen aus Alkohol. Schmelzp.: 126° (BU., *J. pr.* [2] **60**, 220).

Benzylester $C_{15}H_{16}N_2S_2$ = $C_7H_7.N_2H_2.CS.S.C_7H_7$. Nadeln. Schmelzp.: 146°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Benzol (BU., *J. pr.* [2] **60**, 220).

p-Tolylthiosemicarbazid $C_8H_{11}N_3S$ = $C_7H_7.NH.NH.CS.NH_2$. *B.* Aus p-Tolylhydrazin und Rhodanammonium (PELLIZZARI, FERRO, *G.* **28** II, 560). — Hexagonale Blätter aus Alkohol, Aether und Benzol. Schmelzp.: 150°.

1-p-Tolyl-4-Methylthiosemicarbazid $C_9H_{13}N_3S$ = $CH_3.C_6H_4.NH.NH.CS.NH.CH_3$. Schmelzp.: 169—170° (MARCKWALD, *B.* **32**, 1084).

2-p-Tolyl-4-Methylthiosemicarbazid $C_9H_{13}N_3S$ = $CH_3.C_6H_4.N(CS.NH.CH_3).NH_2$. Zur Constitution vgl. BU., HOLZMANN, *B.* **34**, 320. — Schmelzp.: 119° (M., *B.* **32**, 1084).

S. 806, Z. 3 v. o. muss lauten: „**Allyl-3-Brom-p-Tolylthiosemicarbazid** $C_{11}H_{14}BrN_3S$ $= C_7H_6Br.NH.NH.CS.NH.C_3H_5$.

1-Nitrotolyl-4-Allylthiosemicarbazid $C_{11}H_{14}O_2N_4S = H_3C\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH.NH.CS.NH.C_3H_5$. *B.* Aus 3-Nitrotolylhydrazin (S. 532) und Allylsenföl (P., Hı., *Soc.* **79**, 1144). — Gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 168—170°.

*Phenyl-p-Tolylthiosemicarbazid $C_{14}H_{15}N_3S$ (*S. 806*). a) *Labile Form (*S. 806*). Constitution: $CH_3.C_6H_4.N(CS.NH.C_6H_5).NH_2$. Zur Constitution vgl.: Bu., Ho., *B.* **34**, 320.

b) *Stabile Form (*S. 806*). Constitution: $CH_3.C_6H_4.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$. Zur Constitution vgl.: Bu., Ho., *B.* **34**, 320.

1-p-Tolyl-4-p-Chlorphenylthiosemicarbazid $C_{14}H_{14}N_3ClS = CH_3.C_6H_4.NH.NH.CS.NH.C_6H_4Cl$. *B.* Aus p-Tolylhydrazin und p-Chlorphenylsenföl in Alkohol (M., *B.* **32**, 1084). — Schmelzp.: 146,5°.

2-p-Tolyl-4-p-Chlorphenylthiosemicarbazid $C_{14}H_{14}N_3ClS = CH_3.C_6H_4.N(CS.NH.C_6H_4Cl).NH_2$. Zur Constitution vgl.: Bu., Ho., *B.* **34**, 320. — Schmelzp.: 145° (M.).

1-Nitrotolyl-4-Phenylthiosemicarbazid $C_{14}H_{14}O_2N_4S = H_3C\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH.NH.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus 3-Nitrotolylhydrazin (S. 532) und Phenylsenföl in ätherischer Lösung (P., Hı., *Soc.* **79**, 1143). — Goldgelbe Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 188°.

1-p-Tolyl-4-Benzylthiosemicarbazid $C_{15}H_{17}N_3S = CH_3.C_6H_4.NH.NH.CS.NH.CH_2.C_6H_5$. (*Verschieden von der im Hptw. Bd. IV, S. 806, Z. 26 v. o. aufgeführten *Verbindung von Dixon; vgl. J. pr. [2]* **67**, *258 Anm.*). *B.* Aus Endothio-Phenyl-p-Tolylthiobiazolin (S. 601) und Benzylamin bei 100° (Bu., Blume, *J. pr.* [2] **67**, 258). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 156°. Leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in Aether.

1-p-Tolyl-4-a-m-Xylylthiosemicarbazid $C_{16}H_{19}N_3S = CH_3.C_6H_4.NH.NH.CS.NH.C_6H_3(CH_3)_2$. Schmelzp.: 170° (M., *B.* **32**, 1084).

2-p-Tolyl-4-a-m-Xylylthiosemicarbazid $C_{16}H_{19}N_3S = CH_3.C_6H_4.N[CS.NH.C_6H_3(CH_3)_2]NH_2$. Zur Constitution vgl.: Bu., Ho., *B.* **34**, 320. — Schmelzp.: 152° (M.).

1-p-Tolyl-4-α-Naphtylthiosemicarbazid $C_{18}H_{17}N_3S = CH_3.C_6H_4.NH.NH.CS.NH.C_{10}H_7$. *B.* Aus p-Tolylhydrazin und α-Naphtylsenföl in Alkohol (M., *B.* **32**, 1086). — Schmelzp.: 184°.

1-p-Tolyl-4-β-Naphtylthiosemicarbazid $C_{18}H_{17}N_3S = CH_3.C_6H_4.NH.NH.CS.NH.C_{10}H_7$. Schmelzp.: 184° (M., *B.* **32**, 1086).

2-p-Tolyl-4-β-Naphtylthiosemicarbazid $C_{18}H_{17}N_3S = CH_3.C_6H_4.N(CS.NH.C_{10}H_7).NH_2$. Zur Constitution vgl.: Bu., Ho., *B.* **34**, 320. — Schmelzp.: 125° (M.).

2-Phenyl-5-p-Tolylthiocarbazid-1-Carbonsäureäthylester $C_{17}H_{20}O_2N_4S = C_2H_5.O_2C.NH.N(C_6H_5).CS.NH.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus dem Phenylhydrazin-a-Thiocarbonsäurechlorid-b-Carbonsäureäthylester und p-Tolylhydrazin in Aether (Bu., Grossmann, *B.* **34**, 2330). — Nadelbüschel aus Alkohol. Schmelzp.: 133°.

p-Tolylhydrazin-a-Thiocarbonsäurechlorid-b-Carbonsäureäthylesters $C_{11}H_{13}O_2N_2ClS = CH_3.C_6H_4.N(CSCl).NH.CO.O.C_2H_5$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 109—110° (Bu., G., *B.* **34**, 2330).

p-Tolylthiobiazolon(2)-thiol(5)-Methyläther $C_{10}H_{10}ON_2S_2 = $ $\begin{matrix} C_7H_7.N—N \\ CO\ \ C.S.CH_3 \\ S \end{matrix}$. *B.* Aus dem S-Methyläther des 3-p-Tolylthiobiazolonanil(2)-thiols(5) (S. 536) durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 180° (Bu., Wolpert, *B.* **34**, 317). Durch ½-stdg. Erwärmen von p-Tolyldithiocarbazinsäuremethylester (S. 533) mit Phosgenlösung (Bu., W.). Aus p-Tolyldithiobiazolondisulfid (S. 535) durch CH_3J in Methylalkohol bei 100°, neben braunen Jodadditionsproducten (Bu., Lingenbrink, *J. pr.* [2] **61**, 334). — Nadeln oder Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 54°. Leicht löslich, ausser in Petroleumäther. Alkoholisches Kali spaltet zu p-Tolylhydrazin-a-Carbonsäureäthylester-b-Dithiocarbonsäuremethylester (s. u.).

p-Tolylhydrazin-a-Carbonsäureäthylester-b-Dithiocarbonsäuremethylester $C_{12}H_{16}O_2N_2S_2 = C_7H_7.N(CO_2.C_2H_5).N:C(S.CH_3).SH$. *B.* Aus p-Tolylthiobiazolon(2)-thiol(5)-Methyläther (s. o.) durch siedendes alkoholisches Kali oder aus p-Tolyldithiocarbazinsäuremethylester (S. 533) und Chlorkohlensäureester in Pyridinbenzollösung (Bu., L., *J. pr.* [2] **61**, 335). — Nadeln oder Prismen aus Aether-Petroleumäther. Schmelzp.: 111°. In den gewöhnlichen Mitteln leicht löslich. Hat saure Eigenschaften.

p-Tolyldithiobiazolonthiol $C_9H_8N_2S_3$ = $\begin{matrix} CH_3.C_6H_4.N{-}{-}N \\ CS.S.C.SH \end{matrix}$. *B.* Als Kaliumsalz aus p-Tolylhydrazin, überschüssigem CS_2 und KOH in siedendem Alkohol; durch Ansäuern der wässerigen Lösung entsteht das freie Thiol (Bu., von Baur-Breitenfeld, *J. pr.* [2] **60**, 206). — Gelbliche Nadeln aus Aether-Petroleumäther. Schmelzp.: 155°. Oxydirt sich leicht. Reagirt wie die entsprechende Phenylverbindung — $K.C_9H_7N_2S_3$. Schwachgelbe Nadeln aus Alkohol. — $(C_9H_7N_2S_3)_2Ba$. Glänzende weisse Nadeln.

Methyläther $C_{10}H_{10}N_2S_3$ = $C_9H_7N_2S_2.S.CH_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 115—116° (Bu., v. B.-Br., *J. pr.* [2] **60**, 207).

p-Tolyldithiobiazolon-Thio-p-aminobenzol $C_{15}H_{13}N_3S_3$ = $C_9H_7N_2S_2.S^4.C_6H_4.NH_2^1$. *B.* Aus dem Disulfid (s. u.) durch Anilin in siedendem Alkohol (Bu., v. B.-Br., *J. pr.* [2] **60**, 210). — Fast farblose Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 173°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol und Aether. Lässt sich diazotiren und mit β-Naphtol kuppeln. — $C_{15}H_{13}N_3S_3.HCl$. Weisse Nadeln aus Alkohol. — $(C_{15}H_{13}N_3S_3)_2.PtCl_6H_2$. Orangegelbes Pulver.

p-Tolyldithiobiazolon-Thio-p-methylaminobenzol $C_{16}H_{15}N_3S_3$ = $C_9H_7N_2S_2.S.C_6H_4.NH.CH_3$. *B.* Aus dem Disulfid (s. u.) durch Methylanilin (Bu., v. B.-Br., *J. pr.* [2] **60**, 211). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 184°. Löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Alkohol und Aether.

Nitrosamin $C_{16}H_{14}ON_4S_3$ = $C_{16}H_{14}N_3S_3(NO)$. Nadeln. Schmilzt gegen 127° (Bu., v. B.-Br., *J. pr.* [2] **60**, 211).

Acetylverbindung des p-Tolyldithiobiazolonthiols $C_{11}H_{10}ON_2S_3$ = $C_9H_7N_2S_3.CO.CH_3$. Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 158° (Bu., v. B.-Br., *J. pr.* [2] **60**, 207).

Benzoylverbindung des p-Tolyldithiobiazolonthiols $C_{16}H_{11}ON_2S_3$ = $C_9H_7N_2S_3.CO.C_6H_5$. Nädelchen. Schmelzp.: 100° (Bu., v. B.-Br., *J. pr.* [2] **60**, 207).

p-Tolyldithiobiazolonhydrosulfamin $C_9H_9N_3S_3$ = $\begin{matrix} CH_3.C_6H_4.N{-}{-}N \\ CS.S.C.S.NH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus dem Disulfid (s. u.) durch alkoholisches Ammoniak und Fällen mit Wasser (Bu., v. B.-Br., *J. pr.* [2] **60**, 209). — Farblose Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 150°. Kaum löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Oxydirt sich an der Luft und wird durch Säuren zu Disulfid und Ammoniak zersetzt.

p-Tolyldithiobiazolon-Dimethylhydrosulfamin $C_{11}H_{13}N_3S_3$ = $C_9H_7N_2S_2.S.N(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Disulfid (s. u.) durch Dimethylamin (Bu., v. B.-Br., *J. pr.* [2] **60**, 210). — Nadeln. Schmelzp.: 65°. Zersetzt sich leicht durch Mineralsäuren.

p-Tolyldithiobiazolon-Aethylhydrosulfamin $C_{11}H_{13}N_3S_3$ = $C_9H_7N_2S_2.S.NH(C_2H_5)$. Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 118—119° (Bu., v. B.-Br., *J. pr.* [2] **60**, 209).

p-Tolyldithiobiazolondisulfid $C_{18}H_{14}N_4S_6$ = $C_9H_7N_2S_2.S_2.C_9H_7N_2S_2$. *B.* Aus dem Thiol (s. o.) durch $FeCl_3$ (Bu., v. B.-Br., *J. pr.* [2] **60**, 207). — Orangegelbe Prismen aus Benzol-Alkohol. Schmelzp.: 139—140°. Färbt sich an der Luft rubinroth.

p-Tolyldithiobiazolonsulfonsäure $C_9H_8O_3N_2S_3$ = $C_9H_7N_2S_3.SO_3H$. *B.* Aus dem p-Tolyldithiobiazolonthiol (s. o.) durch $KMnO_4$ (Bu., v. B.-Br., *J. pr.* [2] **60**, 207). — Sehr hygroskopische Nadeln aus Alkohol-Petroleumäther. — $C_9H_7N_2S_2.SO_3K$. Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_9H_7N_2S_2.SO_3)_2Ba$.

3-p-Tolyl-5-p-Chloranilinothiobiazolon(2) $C_{15}H_{12}ON_3ClS$ =
$\begin{matrix} Cl.C_6H_4.NH.C{-}S \\ \quad\; \| \quad\;\; >CO \\ \quad N \;\; N.C_6H_4.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus 1-p-Tolyl-4-p-Chlorphenylthiosemicarbazid (S. 534) und Phosgen in Benzol (M., *B.* **32**, 1084). — Schmelzp.: 229—230°.

Isomere Verbindung $C_{15}H_{12}ON_3ClS$ = $\begin{matrix} CH_3.C_6H_4.N{-}{-}{-}{-}N \\ HS.C{<}{-}O{-}{>}C \\ \quad N(C_6H_4Cl) \end{matrix}$ (?) Zur Constitution vgl.: Bu., Ho., *B.* **34**, 325. *B.* Aus 2-p-Tolyl-4-p-Chlorphenylthiosemicarbazid (S. 534) und Phosgen in Benzol (M., *B.* **32**, 1084). — Schmelzp.: 275°.

3-p-Tolyl-5-β-Naphtylaminothiobiazolon(2) $C_{19}H_{15}ON_3S$ =
$\begin{matrix} C_{10}H_7.NH.C{-}S \\ \quad\; \| \quad\;\; >CO \\ \quad N \;\; N.C_6H_4.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus 1-p-Tolyl-4-β-Naphtylthiosemicarbazid (S. 534) und Phosgen in Benzol (M., *B.* **32**, 1086). — Schmelzp.: 210°.

Isomere Verbindung $C_{19}H_{15}ON_3S$ = $\begin{matrix} C_7H_7.N{-}{-}{-}{-}N \\ HS.C{<}{-}O{-}{>}C \\ \quad N(C_{10}H_7) \end{matrix}$? Zur Constitution

vgl.: Bu., Ho., *B.* **34**, 325. *B.* Aus 2-p-Tolyl-4-β-Naphtylthiosemicarbazid (S. 584) und Phosgen in Benzol (M., *B.* **32**, 1086). — Schmelzp.: 275°.

5-Phenyl-2-p-Tolylthiocarbazid-1-Carbonsäureäthylester $C_{17}H_{20}O_2N_4S = C_2H_5.O_2C.NH.N(C_6H_4.CH_3).CS.NH.NH.C_6H_5$. *B.* Aus p-Tolylhydrazin-a-Thiocarbonsäurechlorid-b-Carbonsäureäthylester (S. 534) und Phenylhydrazin (Bu., G., *B.* **34**, 2331). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und Benzol.

3-p-Tolylthiobiazolonanil(2)-thiol(5) $C_{15}H_{13}N_3S_2 = \frac{CH_3.C_6H_4.N—N}{C_6H_5.N:C.S.C.SH}$. *B.* Durch Erhitzen von p-tolyldithiocarbazinsaurem Kalium (S. 533) und Phenylsenföl auf 120° (Bu., Wolpert, *B.* **34**, 316). — Gelbliche Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 162—163°. Fast unlöslich in Aether und Benzol, leicht löslich in Chloroform.

S-Methyläther $C_{16}H_{15}N_3S_2 = (CH_3.C_6H_4)(C_6H_5.N:)C_2N_2S.S.CH_3$. *B.* Durch Methyliren des 3-p-Tolylthiobiazolonanil(2)-thiols(5) (s. o.) (Bu., W., *B.* **34**, 316). Aus äquimolekularen Mengen p-Tolyldithiocarbazinsäuremethylester (S. 533) und Phenylsenföl bei 130° (B., W.). — Nadeln bezw. sechsseitige Prismen (aus verdünntem Alkohol + Aether). Schmelzp.: 68°. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwerer in Alkohol.

3-p-Tolylthiobiazolonanil(2)-disulfid(5,5') $C_{30}H_{24}N_6S_4 = [(CH_3.C_6H_4)(C_6H_5.N:)C_2N_2S.S.]_2$. *B.* Durch Oxydation des 3-p-Tolylthiobiazolonanil(2)-thiols(5) (s. o.) mit $FeCl_3$ (Bu., W., *B.* **34**, 316). — Gelbe Nädelchen aus Chloroform-Alkohol. Schmelzp.: 180°. — Aus der mit alkoholischer Salzsäure versetzten Chloroformlösung fällt Aether das Chlorhydrat als Oel.

p-Tolylhydrazon des Glyoxylsäureamids $C_9H_{11}ON_3 = CH_3.C_6H_4.NH.N:CH.CO.NH_2$. *B.* Aus dem p-Tolylhydrazoncyanessigester mittels überschüssiger wässeriger Kalilauge (Weissbach, *J. pr.* [2] **67**, 410). — Schwach gelbliche Blättchen. Schmelzpunkt: 168°.

p-Tolylhydrazon des Aethyloxalsäurechlorids $C_{11}H_{13}O_2N_2Cl = C_7H_7.NH.N:CCl.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus p-Diazotoluol und α-Chloracetessigester in Gegenwart von Natriumacetat (Favrel, *C. r.* **134**, 1313). — Gelbe lichtempfindliche Nädelchen. Schmelzpunkt: 103—104°.

***p-Tolylhydrazon des Brenztraubensäureäthylesters** $C_{12}H_{16}O_2N_2 = CH_3.C_6H_4.NH.N:C(CH_3).CO_2.C_2H_5$ (*S. 807*). *B.* Durch Einwirkung von p-Diazotoluol auf Methylmalonsäureester (Fa., *C. r.* **132**, 1337).

p-Tolylhydrazon des Brenztraubensäurenitrils $C_{10}H_{11}N_3 = CH_3.C_6H_4.NH.N:C(CH_3).CN$. Schmelzp.: 166—167° (Fa., *C. r.* **132**, 984; *Bl.* [3] **27**, 196).

Brenztraubensäure-Nitrotolylhydrazon $C_{10}H_{11}O_4N_3 = H_3C\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH.N:C(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus 3-Nitrotolylhydrazin-Chlorhydrat (S. 582) und Brenztraubensäure in wässeriger Lösung (P., Hi., *Soc.* **79**, 1142). — Chromgelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 203° (unter Zersetzung). Löslich in Aether, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Ligroïn.

Aethylester $C_{12}H_{15}O_4N_3$. Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 140° (P., Hi.).

p-Tolylhydrazon des Butanon(2)-nitrils(1) $C_{11}H_{13}N_3 = C_7H_7.NH.N:C(CN).CH_2.CH_3$. Schmelzp.: 143—144° (Fa., *C. r.* **132**, 985; *Bl.* [3] **27**, 199).

S. 807, Z. 22—21 v. u. statt: „Toluoxymethylchinizin" lies: „1-p-Tolyl-3-Methylpyrazolon(5)".

S. 808, Z. 7, 15, 18, 21, 25, 33 und 37 v. o. statt: „....-**Pyrazolidon**" *lies:* „....-**Pyrazoldion**".

Menthylester des Butandionsäure-p-Tolylhydrazons, p-Toluolazoacetessigsäurementhylester $C_{21}H_{30}O_3N_2 = C_7H_7.NH.N:C(CO.CH_3).CO_2.C_{10}H_{19} = C_7H_7.N:N.CH(CO.CH_3).CO_2.C_{10}H_{19}$. Schmelzp.: 86—87°. In Benzollösung ist $[\alpha]_D$ anfangs −11,86° und steigt bis −61,56° (Lapworth, *P. Ch. S.* Nr. 267).

Anhydroderivat des Butanon(2)-oxim(3)-säure(1)-Phenylhydrazons *s.* **Methylisoxazolon-p-Tolylhydrazon**, *Hptw. Bd. IV, S. 811.*

Benzoyl-p-Tolyldithiocarbazinsäuremethylester $C_{16}H_{16}ON_2S_2 = C_7H_7N(CO.C_6H_5).NH.CS.S.CH_3$. *B.* Aus Phenyl-p-Tolyljodthiobiazolinthiomethan (S. 589) durch warme Natronlauge (Busch, Blume, *J. pr.* [2] **67**, 259). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 160°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether.

4-Hydrazinotoluolsulfonsäure(3) $C_7H_{10}O_3N_2S = (CH_3)^1C_6H_3(SO_3H)^3(NH.NH_2)^4$. *B.* Aus der entsprechenden p-Toluidinsulfonsäure (Spl. Bd. II, S. 325) (Limpricht, *B.* **18**, 2193). — Fleischfarbene Prismen.

p-Tolylthiobiazolinthiol $C_9H_{10}N_2S_2 = \frac{C_7H_7.N-N}{H_2C.S.C.SH}$. *B.* Aus p-Tolyldithiobiazolonthiol (S. 535) durch Natriumamalgam in geringer Ausbeute (BUSCH, VON BAUR-BREITENFELD, *J. pr.* [2] 60, 208). Aus p-tolyldithiocarbazinsaurem Kalium (S. 533) durch CH_2O und Fällung mit Salzsäure (B., *J. pr.* [2] 60, 221). — Weisse Blättchen aus Benzol. Zeigt, frisch dargestellt, den Schmelzp.: 80°, nach einigem Stehen 103—105°. Leicht löslich, ausser in Ligroïn. Soda und Alkalien lösen unter Salzbildung; die letzteren spalten in der Wärme. $FeCl_3$ oxydirt zu dem Disulfid (orangefarbene Nadeln aus Chloroform-Alkohol; Schmelzp.: 102°), das beim Schmelzpunkt zerfällt in Thiol und p-Tolylisothiobiazolon $C_9H_8N_2S_2$ (s. u.).

p-Tolylisothiobiazolon $C_9H_8N_2S_2 = \frac{C_7H_7.N-N}{HC.S.CS}$. *B.* Aus dem Disulfid des p-Tolylthiobiazolinthiols (vgl. oben) beim Stehen in Chloroformlösung oder beim Schmelzen (*B.*, *J. pr.* [2] 60, 222). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 198°. In den gewöhnlichen Mitteln schwer löslich.

p-Tolylisothiobiazolon-Jodmethylat $C_9H_8N_2S_2.CH_3J$. Gelbe Nadeln aus Chloroform. Beim Entfernen des Halogens mit Soda oder Alkali entsteht ein Oel (B., *J. pr.* [2] 60, 222).

p-Tolyl-Methylthiobiazolinthiol $C_{10}H_{12}N_2S_2 = \frac{C_7H_7.N-N}{CH_3.HC.S.C.SH}$. *B.* Aus p-tolyldithiocarbazinsaurem Kalium (S. 533) durch Acetaldehyd (B., *J. pr.* [2] 60, 223). — Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 143°. Leicht löslich, ausser in Ligroïn. Anilin in siedendem Alkohol liefert stabiles Phenyltolylthiosemicarbazid (S. 534). Das durch $FeCl_3$ gebildete Disulfid (orangefarbene Blättchen aus Chloroform-Alkohol; Schmelzp.: 123°) spaltet sich in Chloroformlösung bei 100°, in Thiol und p-Tolylmethylisothiobiazolon (s. u.).

Methyläther, p-Tolyl-Methylthiobiazolinthiomethan $C_{11}H_{14}N_2S_2 = \frac{C_7H_7.N-N}{CH_3.HC.S.C.S.CH_3}$. *B.* Aus p-Tolyldithiocarbazinsäuremethylester (S. 533) und Acetaldehyd (B., *J. pr.* [2] 60, 224). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 50°. In den gebräuchlichen Mitteln leicht löslich.

p-Tolylmethylisothiobiazolon $C_{10}H_{10}N_2S_2 = \frac{C_7H_7.N-N}{CH_3.C.S.CS}$. *B.* Aus dem Disulfid des p-Tolylmethylthiobiazolinthiols (vgl. oben) durch Erhitzen in Chloroformlösung auf 100° (B., *J. pr.* [2] 60, 223). — Graue Blättchen aus Chloroform-Alkohol. Schmelzp.: 216°.

***Körper** $C_{11}H_{16}O_2N_4$ (*S. 810, Z. 12 v. o.*) *ist hier zu streichen, vgl. Spl. zu Bd. IV, S. 1584.*

Benzaldehyd-3-Nitro-p-tolylhydrazon $C_{14}H_{13}O_2N_3 = H_3C\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH.N:CH.C_6H_5$. *B.* Aus Nitrotolylhydrazin-Chlorhydrat (S. 532) und Benzaldehyd (POPE, HIRD, *Soc.* 79, 1143). — Rothe Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 166°. Schwer löslich in Ligroïn und Aceton.

Nitrobenzal-Methyl-p-tolylhydrazin $C_{15}H_{15}O_2N_3 = NO_2.C_6H_4.CH:N.N(CH_3).C_6H_4.CH_3$. a) o-Nitroverbindung. Rothe Krystalle. Schmelzp.: 90,5° (LABHARDT, ZEMBRZUSKI, *B.* 32, 3063).

b) m-Nitroverbindung. Ziegelrothe Krystalle. Schmelzp.: 150,5° (L., Z.).

c) p-Nitroverbindung. Rothe Krystalle. Schmelzp.: 143° (L., Z.).

1-Benzal-2-p-Tolyl-4-phenylsemicarbazid $C_{21}H_{19}ON_3 = C_6H_5.CH:N.N(C_6H_4.CH_3).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch gelindes Erwärmen von labilem Phenyltolylsemicarbazid (S. 534) mit Benzaldehyd (BUSCH, FREY, *B.* 36, 1374). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 176° bis 177°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol, schwer löslich in Aether.

p-Tolyl-Phenylthiobiazolinthiomethan $C_{16}H_{16}N_2S_2 = \frac{C_7H_7.N-N}{C_6H_5.CH.S.C.S.CH_3}$. *B.* Aus p-Tolyldithiocarbazinsäuremethylester (S. 533) und Benzaldehyd bei 100° (B., *J. pr.* [2] 60, 225). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 99°.

Salicylaldehyd-p-Tolylhydrazon $C_{14}H_{14}ON_2 = OH.C_6H_4.CH:N.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Auf Zusatz von (4 g) Salicylaldehyd zu einer heissen Lösung von (5 g) p-Tolylhydrazinchlorhydrat in (45 g) Alkohol (BILTZ, SIEDEN, *A.* 324, 324). — Weisslichgelbe rechteckige

Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Wasser. Liefert bei der Oxydation mit Luftsauerstoff Salicil-p-Methylosazon vom Schmelzp.: 243° (s. u.).

Salicylaldehyd-3-Nitro-p-tolylhydrazon $C_{14}H_{13}O_3N_3 = H_3C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH.N:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Aus Salicylaldehyd und Nitrotolylhydrazin-Chlorhydrat (S. 532) beim Schütteln mit Natriumacetatlösung (P., H., *Soc.* 79, 1143). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 226°. Schwer löslich in Aether, Chloroform und Ligroïn.

Salicylaldehyd-Methyl-p-tolylhydrazon $C_{15}H_{16}ON_2 = HO.C_6H_4.CH:N.N(CH_3).C_6H_4.CH_3$. Schwach gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 85—86° (L., Z., *B.* **32**, 3063).

Furfurol-3-Nitro-p-tolylhydrazon $C_{12}H_{11}O_3N_3 = H_3C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH.N:CH.C_4OH_3$. *B.* Aus Nitrotolylhydrazin-Chlorhydrat (S. 532) und Furfurol (Pope, Hird, *Soc.* 79, 1143). — Rothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 165—166°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, ausser Aether und Ligroïn.

*__Körper__ $C_{18}H_{20}O_2N_4$ (*S. 810, Z. 19 v. u.*) *ist hier zu streichen. Vgl. Spl. zu Bd. IV, S. 1584.*

*__Biacetyl-p-Tolylhydrazon__ $C_{11}H_{14}ON_2 = CH_3.C_6H_4.NH.N:C(CH_3).CO.CH_3$ (*S. 810*). *B.* Aus Methylacetylaceton (Spl. Bd. I, S. 533) und p-Diazotoluol (Favrel, *Bl.* [3] **27**, 338). — Gelbliche Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 119—120°.

p-Tolylhydrazoxim des Diacetyls $C_{11}H_{15}ON_3 = CH_3.C(:NOH).C(:N.NH.C_7H_7).CH_3$. *B.* Aus Butanon(2)-Oxim(3) (Spl. Bd. I, S. 507) und p-Tolylhydrazin (Ponzio, *G.* **31** II, 414). — Gelbliche Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 169°.

3-p-Tolylhydrazon des Pentandions(2,3) $C_{12}H_{16}ON_2 = CH_3.C_6H_4.NH.N:C(CO.CH_3).CH_2.CH_3$. *B.* Aus p-Diazotoluol und Aethylacetylaceton (Spl. Bd. I, S. 593) in essigsaurer Lösung (Favrel, *Bl.* [3] **27**, 341). — Orangegelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt: 137—138°.

Salicyl-p-Methylosazon $C_{28}H_{26}O_2N_4 = [OH.C_6H_4.C(:N.NH.C_6H_4.CH_3)-]_2$. Existirt in zwei Modificationen vom Schmelzp.: 243° und 266°. — Osazon vom Schmelzp.: 243°. *B.* Aus Salicylaldehyd-p-Tolylhydrazon (S. 537—538) durch Luftoxydation in alkoholisch-alkalischer Lösung bei Zimmertemperatur (Biltz, Sieden, *A.* **324**, 325). Aus der bei 266° schmelzenden Modification (s. u.) durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge und Fällen der kalten verdünnten Lösung durch CO_2 (B., S.). Amorpher gelber Niederschlag. Schmelzp.: 243°. Leicht löslich in kaltem Eisessig, Alkohol, Aether und Benzol. Geht beim Erwärmen für sich oder in Lösung in die bei 266° schmelzende Modification über.

Osazon vom Schmelzp.: 266°. *B.* Aus der bei 243° schmelzenden Modification (s. o.) durch kurze Zeit währendes Sieden mit Eisessig (B., S., *A.* **324**, 325). Gelblichweisse Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 266°. Leicht löslich in heissem Eisessig und Nitrobenzol, fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

Tetraacetat des Salicil-p-Methylosazons vom Schmelzp.: 266° $C_{36}H_{34}O_6N_4$. *B.* Aus Salicil-p-Methylosazon vom Schmelzp.: 266° (s. o.) beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (B., S., *A.* **324**, 327). — Farblose Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 228°. Leicht löslich in Eisessig und Acetanhydrid, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

4) ****Benzylhydrazin*** $C_6H_5.CH_2.NH.NH_2$ (*S. 811—813*). *B.* Durch Reduction von Benzalhydrazin (S. 570) mit Natriumamalgam (Curtius, *B.* **33**, 2460). Aus Benzalbenzylhydrazin (S. 539) durch Destillation mit verdünnter Salzsäure (C., *J. pr.* [2] **62**, 94.) Zur Abscheidung der Base erhitzt man das getrocknete Chlorhydrat (s. u.) mit der $1^1/_2$-fachen Menge Kalk auf 140° (Wohl, Oesterlin, *B.* **33**, 2739). — Oel. Kp_{41}: 103° (W., Oe.); Kp_{29}: 135° (C.). Mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck unter Entwickelung von Stickstoff und Bildung von Bibenzyl (Spl. Bd. II, S. 112). Riecht wie Benzalhydrazin. Bei der Oxydation mit $FeCl_3$-Lösung entsteht Benzalazin (Spl. Bd. III, S. 29). Bei der Einwirkung von Jod in Bicarbonatlösung bildet sich unter Entwickelung von CO_2 und Stickstoff Benzyljodid (Spl. Bd. II, S. 37) (W., Oe.; Stollé, *J. pr.* [2] **66**, 335). Siedende Salzsäure [illegible] Hydrazin und Benzylchlorid. Reagirt wie Phenylhydrazin. — $C_7H_{10}N_2.HCl$. [illegible] aus Alkohol, bei langsamem Verdunsten dicke Prismen. Schmelzp.: 111° (C.); 110 [illegible] löslich in Wasser, unlöslich in Aether. — Dichlorhydrat $C_7H_{[illegible]}$ [illegible] Alkohol. Zersetzt sich bei 145° (C., Darapsky, *J. pr.* [2] **63**, 43[illegible]

N-Nitrosobenzylhydrazin $C_7H_9ON_3 = C_6H_5.CH_2.N(NO).NH_2$. *B.* Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Benzylhydrazin-Chlorhydrat (S. 538) in conc., gut gekühlter, wässeriger Lösung unter Zugabe einer Spur Mineralsäure (C., *B.* **33**, 2561; C., D., *J. pr.* [2] **63**, 432). Durch Erwärmen von Benzylhydrazin-Chlorhydrat mit conc. Natriumnitritlösung (W., Oe., *B.* **33**, 2740). — Blätter oder Nadeln. Schmelzp.: 70° (C.); 71° (W., Oe.). Leicht löslich. Die verdünnte wässerige Lösung giebt mit $FeCl_3$ Violettfärbung, die auf Säurezusatz verschwindet. Liefert beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure Benzylazid (Spl. zu Bd. IV, S. 1149).

o-Chlorbenzylhydrazin $C_7H_9N_2Cl = Cl.C_6H_4.CH_2.NH.NH_2$. *B.* Man leitet 2 Stunden Wasserdampf durch eine Lösung von 8 g des N-Nitrosoderivats vom o-Chlorbenzal-o-Chlorbenzylhydrazin (S. 542) in 200 ccm Wasser + 5 bis 10 ccm conc. Salzsäure (CURTIUS, PAULI, *B.* **34**, 851). — Aeusserst luftempfindlich. — $C_7H_9N_2Cl.HCl$. Krystalle (aus wenig Alkohol). Schmelzp.: 146°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether.

N-Nitrosoderivat $C_7H_8ON_3Cl = Cl.C_6H_4.CH_2.N(NO).NH_2$. Blättchen (aus Wasser oder verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 57°. Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer in kaltem Wasser. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung tiefblau (C., P., *B.* **34**, 852).

***Phenylbenzylhydrazin** $C_{13}H_{14}N_2$ (*S. 811*). a) ***a-Phenyl-a-Benzylhydrazin** $(C_6H_5)(C_6H_5.CH_2)N.NH_2$ (*S. 811*). *Darst.* {.... (MINUNNI, ...}; vgl. auch RUFF, OLLENDORFF, *B.* **32**, 3235 Anm.). — Verwendung zur Reindarstellung und Trennung von Zuckern: R., O., *B.* **32**, 3235.

Benzylhydrazinobenzoësäure $C_6H_5.CH_2.NH.NH.C_6H_4.CO_2H$ *s.* **Benzylhydrazobenzoësäure**, *Spl. zu Bd. IV, S. 1507.*

Die im Hptw. Bd. IV, S. 811, Z. 23—16 v. u. als **ab-Dibenzylhydrazin** $C_{14}H_{16}N_2 = C_6H_5.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_5$ *aufgeführte Verbindung ist als* **Benzalbenzylhydrazin** $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5.CH_2.NH.N:CH.C_6H_5$ *erkannt worden.* Vgl. CURTIUS, *J. pr.* [2] **62**, 90. — *B.* Aus Benzalazin (Spl. Bd. III, S. 29) durch wenig überschüssiges Natriumamalgam von 4% in siedendem Alkohol (C., *J. pr.* [2] **62**, 90; vgl. WOHL, OESTERLIN, *B.* **33**, 2738). Auch aus Benzylhydrazin und Benzaldehyd (C.). — Blättchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmilzt bei 69—70° unter Entwickelung von Stickstoff und Bildung von Stilben (Spl. Bd. II, S. 117—118). Ist in einer CO_2-Atmosphäre beständig; zerfliesst an der Luft unter Sauerstoffaufnahme zu einem fast farblosen Oel. Wird durch siedendes Wasser nur spurenweise zersetzt. Liefert mit Säuren Salze und erleidet durch conc. Säuren keine Umlagerung. HgO liefert Dibenzaldibenzylhydrotetrazon (s. u.) (C., QUEDENFELDT, *J. pr.* [2] **58**, 374). — *$C_{14}H_{14}N_2.HCl$. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Wasser.

S. 811, Z. 21 v. u. füge hinzu: „Curtius, Jay, J. pr. [2] **39**, *47".*

***Nitroso-Benzalbenzylhydrazin** $C_{14}H_{13}ON_3 = C_6H_5.CH_2.N(NO)N:CH.C_6H_5$. (*Im Hptw. Bd. IV, S. 811, Z. 15 v. u. als* **Nitrosodibenzylhydrazin** *aufgeführt*). *B.* Beim Erwärmen von Dinitrosodibenzylhydrazin (S. 540) mit Alkohol (C., *J. pr.* [2] **62**, 91). Durch Zufügen von verdünnter Schwefelsäure zu einer mit Benzaldehyd versetzten wässerigen Lösung von N-Nitrosobenzylhydrazin (s. o.) (C., *B.* **33**, 2562). — Triklin. Bei der Reduction entsteht s-Dibenzylhydrazin (s. u.) bezw. Benzylamin (C., Qu., *J. pr.* [2] **58**, 379).

***Acetyl-Benzalbenzylhydrazin** $C_{16}H_{16}ON_2 = C_6H_5.CH_2.N(CO.CH_3).N:CH.C_6H_5$. (*Im Hptw. Bd. IV, S. 811, Z. 11 v. u. als* **Acetyldibenzylhydrazin** *aufgeführt*). Zur Constitution vgl.: C., *J. pr.* [2] **62**, 91. *B.* Durch Uebergiessen von gut gekühltem Benzalbenzylhydrazin (s. o.) mit einem Gemisch von 20 ccm Acetanhydrid und 3 ccm conc. Schwefelsäure (W., O., *B.* **33**, 2738). — Blättchen (aus Alkohol + Wasser). Schmelzpunkt: 79°. Wird durch überschüssiges Acetanhydrid auch bei höherer Temperatur nicht weiter acetylirt (C., Qu., *J. pr.* [2] **58**, 378).

***Benzoyl-Benzalbenzylhydrazin** $C_{21}H_{18}ON_2 = C_6H_5.CH_2.N(CO.C_6H_5).N:CH.C_6H_5$. ([illegible] Bd. IV, S. 811, Z. 5 v. u. als* **Benzoyldibenzylhydrazin** *aufgeführt*). Zur [illegible] vgl.: C., *J. pr.* [2] **62**, 91.

[illegible] **[D]ibenzylhydrotetrazon** $C_{28}H_{26}N_4 = \begin{matrix} C_6H_5.CH_2.N.N:CH.C_6H_5 \\ C_6H_5.CH_2.N.N:CH.C_6H_5 \end{matrix}$. (*Im Hptw.* [illegible] *als* ***Verbindung** $C_{28}H_{26}N_4$ *aufgeführt*). Zur Constitution vgl.: [illegible] Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung s.: C., Qu., *J. pr.* [illegible] beim Erhitzen für sich.

[illegible] **[hydr]azin (wirkliches)** $C_{14}H_{16}N_2 = C_6H_5.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* [illegible] III, S. 29) durch stark überschüssiges Natriumamalgam bei [illegible] (C., *J. pr.* [2] **62**, 92). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). [illegible] [leic]ht löslich in Alkohol und Aether. Verschmiert an der Luft

und im Vacuum. — $C_{14}H_{16}N_2.HCl$. Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). Schmelzp.: 220—225°.

N,N-Dinitrosoderivat $C_{14}H_{14}O_2N_4 = [C_6H_5.CH_2.N(NO)—]_2$. *B.* Aus dem Chlorhydrat (S. 539) und $NaNO_2$ durch Salzsäure bei 0° (C., *J. pr.* [2] **62**, 94). — Gelbe Krystallmasse. Schmelzp.: 35—40°. Giebt beim Behandeln mit Lösungsmitteln oder beim Erhitzen rothe Dämpfe ab unter Bildung von Nitroso-Benzalbenzylhydrazin (S. 539).

Bis-o-chlorbenzylhydrazin $C_{14}H_{14}N_2Cl_2 = Cl.C_6H_4.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_4Cl$. *B.* Durch Eintragen von 300 g 4%igem Natriumamalgam innerhalb 6—8 Stunden in eine 60—70° warme Lösung von 10 g o,o'-Dichlorbenzalazin (Spl. Bd. III, S. 29) in 300 ccm Alkohol (C., PAULI, *B.* **34**, 849). Durch Reduction von o-Chlorbenzal-o-Chlorbenzylhydrazin (S. 542) mit Natriumamalgam in Alkohol (C., P.). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 86—87°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Verharzt an der Luft innerhalb einiger Tage. — $C_{14}H_{14}N_2Cl_2.HCl$. Nadeln (aus sehr verdünnter Salzsäure). Schmelzp.: 169°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Pikrat. $C_{14}H_{14}N_2Cl_2.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 144° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether.

N,N'-Dinitrosoderivat $C_{14}H_{12}O_2N_4Cl_2 = Cl.C_6H_4.CH_2.N(NO).N(NO).CH_2.C_6H_4Cl$. *B.* Durch vorsichtiges Zufügen von stark verdünnter Salzsäure zu einem Gemisch von salzsaurem Bis-o-Chlorbenzylhydrazin (s. o.) und Natriumnitrit (C., P., *B.* **34**, 850). — Gelbe krystallinische Masse. Schmelzp.: 50—51°. Geht durch Kochen mit Alkohol in das N,Nitrosoderivat des o-Chlorbenzal-o-Chlorbenzylhydrazins (S. 542) über.

a-Dibenzylhydrazin $C_{14}H_{16}N_2 = (C_6H_5.CH_2)_2N.NH_2$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von Benzylchlorid mit 50%iger Hydrazinhydratlösung unter Zusatz von Alkohol (BUSCH, WEISS, *B.* **33**, 2702). Durch Reduction von Dibenzylnitrosamin (Spl. Bd. II, S. 292, Z. 10 v. u.) mit Zinkstaub in Alkohol-Eisessig (C., FRANZEN, *B.* **34**, 558). — Sechsseitige Säulen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 65°. Leicht löslich. Reducirt FEHLING'sche Lösung in der Wärme. Bei der Einwirkung von HgO auf die alkoholische Lösung entsteht Bibenzyl (Spl. Bd. II, S. 112). Durch Erwärmen mit Eisessig entsteht Benzal-a-Dibenzylhydrazin (S. 541) (B., WE.). Wird von HgO in Chloroform zu Tetrabenzyltetrazon (Spl. zu Bd. IV, S. 1309) oxydirt (C., F.). — $C_{14}H_{16}N_2.2HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 200°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in warmem Alkohol (B., WE.).

a-Bisnitrobenzylhydrazin $C_{14}H_{14}O_4N_4 = (NO_2.C_6H_4.CH_2)_2N.NH_2$. a) Bis-o-Nitroverbindung. *B.* Durch 2-tägige Einwirkung (im Dunkeln) von o-Nitrobenzylchlorid (Spl. Bd. II, S. 57), gelöst in der 10-fachen Menge Alkohol auf 50%ige Hydrazinhydratlösung, neben kleinen Quantitäten Tris-o-Nitrobenzylhydrazin (s. u.) (B., WE., *B.* **33**, 2706). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 94—95°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, Chloroform und Benzol, weniger in Aether. Salpetrige Säure liefert Bis-o-nitrobenzylnitrosamin (Spl. Bd. II, S. 293, Z. 1 v. u.). Bei der Einwirkung von HgO entsteht o,o'-Dinitrobibenzyl (Spl. Bd. II, S. 113, Z. 10 v. u.). — $(C_{14}H_{14}O_4N_4.HCl)_2PtCl_4$. Nadeln. Schmelzp.: 142°.

b) Bis-p-Nitroverbindung. *B.* Aus p-Nitrobenzylchlorid (Spl. Bd. II, S. 57) und 50%iger wässeriger Hydrazinhydratlösung bei 24-stdg. Stehen in alkoholischer Lösung (B., WE., *B.* **33**, 2710). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 137—138°. Wird von HgO zu p,p'-Dinitrobibenzyl (Spl. Bd. II, S. 113, Z. 17 v. u.) oxydirt. — Chlorhydrat. Gelbliche Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 242°.

Tris-o-nitrobenzylhydrazin $C_{21}H_{19}O_6N_5 = (NO_2.C_6H_4.CH_2)_2N.NH.CH_2.C_6H_4.NO_2$. *B.* Neben a-Bis-o-nitrobenzylhydrazin (s. o.), durch Einwirkung von o-Nitrobenzylchlorid auf 50%ige Hydrazinhydratlösung (BUSCH, WEISS, *B.* **33**, 2706). — Orangegelbe Prismen aus Chloroform-Alkohol. Schmelzp.: 180—181°. Ziemlich leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Alkohol.

Formyl-a-Bis-o-nitrobenzylhydrazin (vgl. oben) $C_{15}H_{14}O_5N_4 = (NO_2.C_6H_4.CH_2)_2N.NH.CHO$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 156° (BUSCH, WEISS, *B.* **33**, 2707).

Diacetyl-s-Dibenzylhydrazin $C_{18}H_{20}O_2N_2 = [C_6H_5.CH_2.N(CO.CH_3)—]_2$. *B.* Aus der Base (S. 539—540) durch siedendes Acetanhydrid (CURTIUS, *J. pr.* [2] **62**, 93). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 117—118°.

Diacetyl-s-Bis-o-chlorbenzylhydrazin (vgl. oben) $C_{18}H_{18}O_2N_2Cl_2 = ClC_6H_4.CH_2.N(CO.CH_3).N(CO.CH_3).CH_2.C_6H_4Cl$. Krystallaggregate aus Alkohol. Schmelzpunkt: 102°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, etwas schwerer in Aether (C., PAULI, *B.* **34**, 850).

Diacetyl-a-Bis-o-nitrobenzylhydrazin (vgl. oben) $C_{18}H_{18}O_6N_4 = (NO_2.C_6H_4.CH_2)_2N.N(CO.CH_3)_2$. Gelbliche Prismen. Schmelzp.: 125—126° (B., W., *B.* **33**, 2707).

Benzylsemicarbazid $C_8H_{11}ON_3$ = $C_6H_5.CH_2.NH.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus Benzylhydrazin-Chlorhydrat (S. 538) und KCNO in heisser wässeriger Lösung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **62**, 97). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: ca. 135°.

1,1-Bis-o-nitrobenzylsemicarbazid $C_{15}H_{15}O_5N_5$ = $(NO_2.C_6H_4.CH_2)_2N.NH.CO.NH_2$. *B.* Durch 12 stdg. Erhitzen von o-Nitrobenzylchlorid (Spl. Bd. II, S. 57) mit Semicarbazid in Alkohol auf 100° (BUSCH, WEISS, *B.* **33**, 2711). — Prismen (aus Eisessig + wenig Wasser). Schmelzp.: 234°. Sehr wenig löslich.

2-Phenyl-4,5-Dibenzylcarbazid-1-Carbonsäureäthylester $C_{24}H_{26}O_3N_4$ = $C_2H_5.O_2C.NH.N(C_6H_5).CO.N(CH_2.C_6H_5).NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Dibenzylhydrazin (S. 539) und dem Chlorid des Phenylhydrazin-a,b Dicarbonsäure-b-Aethylesters (S. 433) in Aether (B., *B.* **34**, 2319). — Säulen (aus verdünntem Alkohol-Aether). Schmilzt bei 105°, zersetzt sich bei 240° unter Abspaltung von Alkohol und Bildung von 1-Phenyl-4,5-Dibenzylurazin (s. u.), neben anderen Producten. Leicht löslich.

2-Phenyl-5,5-Dibenzylcarbazid-1-Carbonsäureäthylester $C_{24}H_{26}O_3N_4$ = $C_2H_5O.CO.NH.N(C_6H_5).CO.NH.N(CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem Chlorid des Phenylhydrazin-a,b-Dicarbonsäure-b-Aethylesters (S. 433) und a-Dibenzylhydrazin (S. 540) in Alkohol (B., *C.* **1901** I, 937). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 135—136°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Ligroin. Liefert mit alkoholischen Alkalien 1-Phenyl-4-Dibenzylaminourazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1235).

1-Phenyl-4,5-Dibenzylurazin $C_{22}H_{20}O_2N_4$ = $\begin{array}{l} C_6H_5.N\text{——}NH\text{——}CO \\ \quad OC.N(CH_2.C_6H_5).N.CH_2.C_6H_5 \end{array}$. *B.* Aus dem 2-Phenyl-4,5-Dibenzylcarbazid-1-Carbonsäureäthylester (s. o.) durch 3-stdg. Kochen mit alkoholischem Kali oder durch Erhitzen auf 240—250° (B., *B.* **34**, 2319). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 180°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in Aether.

1-Benzyl-4-Phenylthiosemicarbazid $C_{14}H_{15}N_3S$ = $C_6H_5.CH_2.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Benzylhydrazin und Phenylsenföl (C., *J. pr.* [2] **62**, 97). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: ca. 116°.

Brenztraubensäure-Benzylhydrazon $C_{10}H_{12}O_2N_2$ = $C_6H_5.CH_2.NH.N:C(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus Benzylhydrazinacetat und wässeriger Brenztraubensäure (Spl. Bd. I, S. 235—236) (C., *J. pr.* [2] **62**, 96). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 104°.

Phenylbenzylhydrazon des Glykuronsäurelactons (vgl. Spl. Bd. I, S. 427) $C_{19}H_{20}O_6N_2$ = $C_6H_7O_6.CH:N.N(C_6H_5)(CH_2.C_6H_5)$. Nadeln (aus 90%igem Alkohol). Schmelzp.: 141° (unter Zersetzung). Löslich in kaltem Wasser zu 0,1 % (GIEMSA, *B.* **33**, 2997). — $K.C_{19}H_{19}O_6N_2$. Nadelbüschel. Schmelzp.: 176—178°. $[\alpha]_D$: −20,29°.

Benzyldibenzoylhydrazin $C_{21}H_{18}O_2N_2$ = $C_6H_5.CH_2.N_2H(CO.C_6H_5)_2$. *B.* Aus salzsaurem Benzylhydrazin (S. 538) durch Benzoylchlorid (in Benzol) und Natriumcarbonat (CURTIUS, *J. pr.* [2] **62**, 97). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 148°.

Dibenzoyl-s-Dibenzylhydrazin $C_{28}H_{24}O_2N_2$ = $[C_6H_5.CH_2.N(CO.C_6H_5)-]_2$. *B.* Aus dem Chlorhydrat (vgl. S. 539—540) durch Benzoylchlorid (in Benzol) in Gegenwart von calcinirter Soda (C., *J. pr.* [2] **62**, 98). — Nädelchen aus Benzol. Schmelzp.: 164°.

Dibenzoyl-s-Bis-o-chlorbenzylhydrazin (vgl. S. 540) $C_{28}H_{22}O_2N_2Cl_2$ = $ClC_6H_4.CH_2.N(CO.C_6H_5).N(CO.C_6H_5).CH_2.C_6H_4Cl$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 118° (C., PAULI, *B.* **34**, 850).

Formaldehyd-Phenylbenzylhydrazon $C_{14}H_{14}N_2$ = $CH_2:N.N(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$. *B.* Durch Eindampfen von aa-Phenylbenzylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 811) mit Formaldehydlösung (RUFF, OLLENDORFF, *B.* **32**, 3237). Aus den Phenylbenzylhydrazonen der Zuckerarten (vgl. S. 542—543) durch Erhitzen mit Formaldehydlösung (R., O.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 41°. Sehr leicht löslich, ausser in Wasser.

Benzalbenzylhydrazin $C_{14}H_{14}N_2$ = $C_6H_5.CH_2.NH.N:CH.C_6H_5$ und sein **Nitroso-, Acetyl- und Benzoyl-Derivat** *s. S. 539.*

N-Nitrosoderivat des Benzal-o-Chlorbenzylhydrazins $C_{14}H_{12}ON_3Cl$ = $ClC_6H_4.CH_2.N(NO).N:CH.C_6H_5$. *B.* Aus N-Nitroso-o-Chlorbenzylhydrazin (S. 539) und Benzaldehyd in sehr verdünnter Schwefelsäure (CURTIUS, PAULI, *B.* **34**, 852). — Gelbe Kryställchen (aus wenig Alkohol). Schmelzp.: 85—86° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Benzal-a-Dibenzylhydrazin $C_{21}H_{20}N_2$ = $(C_6H_5.CH_2)_2N.N:CH.C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung von a-Dibenzylhydrazin (S. 540) mit Eisessig (BUSCH, WEISS, *B.* **33**, 2702). Durch Reduction von Dibenzylnitrosamin (Spl. Bd. II, S. 292, Z. 10 v. u.) in alkoholisch-essigsaurer Lösung, neben Dibenzylamin (Spl. Bd. II, S. 292) (B., W.).

— Spiesse aus Alkohol; sechsseitige Tafeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 87° (B., W.); 85° (C., Franzen, B. 34, 558).

Benzal-a-Bisnitrobenzylhydrazin $C_{14}H_{14}O_4N_4 = (NO_2.C_6H_4.CH_2)_2N.N:CH.C_6H_5$.

a) Bis-o-nitroverbindung. Gelbe Säulchen aus Alkohol. Schmelzp.: 115—116° (B., W., B. 33, 2707).

b) Bis-p-nitroverbindung. Gelbe Säulen aus Alkohol. Schmelzp.: 170° (B., W., B. 33, 2710).

o-Chlorbenzal-o-Chlorbenzylhydrazin $C_{14}H_{12}N_2Cl_2 = ClC_6H_4.CH_2.NH.N:CH.C_6H_4Cl$. *B.* Durch Schütteln einer wässerigen, mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuerten Lösung von salzsaurem o-Chlorbenzylhydrazin (S. 539) mit o-Chlorbenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 7) (C., P., B. 34, 851). — Gelbe Nädelchen aus Akohol. Schmelzpunkt: 83—84°. Ziemlich luftbeständig. Wird von Natriumamalgam zu Bis-o-chlorbenzylhydrazin (S. 540) reducirt.

N-Nitrosoderivat $C_{14}H_{11}ON_3Cl_2 = ClC_6H_4.CH_2.N(NO).N:CH.C_6H_4Cl$. *B.* Aus dem N,N'-Dinitrosoderivat des Bis-o-chlorbenzylhydrazins (S. 540) durch Kochen mit Alkohol (C., P., B. 34, 851). Aus Nitroso-o-Chlorbenzylhydrazin und o-Chlorbenzaldehyd in sehr verdünnter Schwefelsäure (C., P.). — Gelbe monokline Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 100—101° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol.

o-Chlorbenzal-Acetyl-o-chlorbenzylhydrazin $C_{16}H_{14}ON_2Cl_2 = ClC_6H_4.CH_2.N(CO.CH_3).N:CH.C_6H_4Cl$. *B.* Aus o-Chlorbenzal-o-Chlorbenzylhydrazin (s. o.) und Essigsäureanhydrid (C., P., B. 34, 852). — Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether.

S. 812, Z. 20—19 v. u. die Structurformel muss lauten: „$C_6H_5.CH_2.N(C_6H_5).N:CH.C_6H_4.NO_2$".

Benzylphenylhydrazon des 2,4-Dinitrobenzaldehyds $C_{20}H_{16}O_4N_4 = (NO_2)_2C_6H_3.CH:N.N(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Dinitrobenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 10) und a-Phenyl-a-Benzylhydrazin (S. 539) in essigsaurer Lösung (Sachs, Kempf, B. 35, 1232). — Rothe Tafeln. Schmelzp.: 155—156°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Sehr schwer spaltbar.

Benzylphenylhydrazon des 2,4,6-Trinitrobenzaldehyds $C_{20}H_{15}O_6N_5 = (NO_2)_3C_6H_2.CH:N.N(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$. Schmelzp.: 161° (S., Everding, B. 36, 961). Leicht löslich in kaltem Aceton, heissem Eisessig und Chloroform, schwer in Alkohol und Aether, unlöslich in Petroleumäther.

o-Oxybenzal-Benzylhydrazin $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5.CH_2.NH.N:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Aus salzsaurem Benzylhydrazin (S. 538) durch Salicylaldehyd und Natriumacetat (C., J. pr. [2] 62, 96). — Schwach gelbe Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 90°.

S. 812, Z. 10—9 v. u. die Structurformel muss lauten: „$C_6H_5.CH_2.N(C_6H_5).N:CH.C_6H_4.OH$".

S. 812, Z. 4 v. u. die Structurformel muss lauten: „$C_6H_5.CH_2.N(C_6H_5).N:CH.C_6H_4.O.CH_3$".

Methylylglycerinaldehyd-Phenylbenzylhydrazon $C_{17}H_{20}O_2N_2 = CH_3.CH(OH).CH(OH).CH:N.N(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$. Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 116°. Leicht löslich in Alkohol, heissem Benzol und Aether, schwer in Petroleumäther und Eisessig (Wohl, Frank, B. 35, 1908).

Glyoxal-Bis-phenylbenzylhydrazon $C_{28}H_{26}N_4 = [(C_6H_5)(C_6H_5.CH_2)N.N:CH—]_2$. *B.* Aus Glyoxal (Spl. Bd. I, S. 485) und aa-Phenylbenzylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 811) (Ruff, Ollendorff, B. 33, 1809). — Nadeln. Schmelzp.: 197,5°.

Diacetyl-Phenylbenzylhydrazoxim $C_{17}H_{19}ON_3$ = $(C_6H_5.CH_2)(C_6H_5)N.N:C(CH_3).C(CH_3)$ (NH.O). *B.* Aus Isonitrosomethyläthylketon (Spl. Bd. I, S. 507) durch aa-Phenylbenzylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 811) in alkoholischer Lösung (Ponzio, J. pr. [2] 57, 162 Anm.). — Gelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 114—115°. Leicht löslich in Aether und Chloroform, fast unlöslich in Wasser.

Phenylbenzylhydrazon der Erythrose $C_{17}H_{20}O_3N_2 = C_4H_8O_3:N.N(C_6H_5)(C_7H_7)$.

a) Derivat der d-Erythrose. *B.* Aus dem Rohzucker (vgl. Spl. Bd. I, S. 563) in alkoholischer Lösung (Ruff, B. 32, 3675). — Fast weisse Nadeln (aus Benzol durch Ligroïn). Schmelzp.: 105,5° (corr.). $[\alpha]_D^{20}$: —32° (in 95%igem Alkohol, p = 10,318). Fast unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in Aether, leicht in heissem Benzol und Alkohol. Durch heisse Formaldehydlösung wird d-Erythrose abgespalten.

b) Derivat der l-Erythrose (vgl. Spl. Bd. I, S. 563). Weisse Nadeln. Schmelzpunkt: 106° (corr.). $[\alpha]_D^{20}$: +32,8° (in 95%igem Alkohol, p = 5,318) (R., B. 34, 1365).

d- und l-Erythrose-Phenylbenzylhydrazon krystallisiren aus der alkoholischen inactiven Lösung ihres Gemisches getrennt aus (R.).

Phenylbenzylhydrazone der l-Threose $C_{17}H_{20}O_3N_2 = CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH:N.N(C_6H_5)(C_7H_7)$. Nadeln aus Benzol (R., *B.* **34**, 1370). — Schmelzp.: 194,5° (corr.).

Phenylbenzylhydrazon des Pentantriolons $C_{18}H_{22}O_3N_2 = CH_2(OH).CH(OH).CH_2.C[:N.N(C_6H_5)(C_7H_7)].CH_2.OH$. Gelb gefärbte Nadeln aus Wasser. Schmelzp. 124—126° (corr.). Unlöslich in Petroleumäther und kaltem Wasser, schwer löslich in Benzol, sonst leicht löslich (R., MEUSSER, FRANZ, *B.* **35**, 2369). — In 5°/₀iger Lösung inactiv.

Phenylbenzylhydrazon der Methyltetrose $C_{18}H_{22}O_3N_2 = CH_3.[CH(OH)]_3.CH:N.N(C_6H_5)(C_7H_7)$. *B.* Aus Methyltetrose (Spl. Bd. I, S. 563) in alkoholischer Lösung und as-Phenylbenzylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 811) (R., *B.* **35**, 2363). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 96—97° (corr.). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser und Benzol. $[\alpha]^{20}$ für weisses Licht: —6,5° in Alkohol (c = 9,04 %, d = 1,153). Wird durch Formaldehyd in Methyltetrose und Formaldehyd-Phenylbenzylhydrazon (S. 541) gespalten.

Arabinose-Phenylbenzylhydrazon $C_{18}H_{22}O_4N_2 = C_5H_{10}O_4[:N.N(C_6H_5).CH_2.C_6H_5]$.
a) Derivat der d-Arabinose (vgl. Spl. Bd. I, S. 565). Schmelzp.: 174° (corr.). In Wasser nur spurenweise, in 75°/₀igem Alkohol zu 0,09 % löslich (RUFF, OLLENDORFF, *B.* **32**, 3235).

b) Derivat der l-Arabinose (vgl. Spl. Bd. I, S. 564). Schmelzp.: 174° (corr.) (R., O., *B.* **32**, 3235); 170° (VAN EKENSTEIN, LOBRY DE BRUYN, *R.* **15**, 227). $[\alpha]_D$: —14,6° in 0,5 %iger methylalkoholischer Lösung (v. E., L. DE B.). Löslich in 370 Thln. 80°/₀igem Alkohol (BROWNE jun., TOLLENS, *B.* **35**, 1461).

c) Derivat der rac. Arabinose (vgl. Spl. Bd. I, S. 565). Gelbliche Nadeln (aus Pyridin + Alkohol). Schmelzp.: 185°. Ziemlich löslich in Pyridin, schwerer in heissem Alkohol und Wasser, kaum löslich in Aether und Ligroïn. Inactiv (NEUBERG, *B.* **33**, 2252).

l-Xylose-Phenylbenzylhydrazon (vgl. Spl. Bd. I, S. 565) $C_{18}H_{22}O_4N_2 = C_5H_{10}O_4[:N.N(C_6H_5).CH_2.C_6H_5]$. Nadeln. Schmelzp.: 99° (corr.). Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Aether, löslich in ca. 1000 Thln. Wasser (R., O., *B.* **32**, 3235).

d-Lyxose-Phenylbenzylhydrazon $C_{18}H_{22}O_4N_2 = C_5H_{10}O_4:N.N(C_6H_5)(C_7H_7)$. *B.* Aus d-Lyxose und as-Phenylbenzylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 811) in verdunnter alkoholischer Lösung (R., O., *B.* **33**, 1801). — Nadeln mit 1 Mol. H_2O. Schmelzp.: 116°. Aus absolutem Alkohol wasserfrei in Prismen vom Schmelzp.: 128°. Aus Benzol mit Krystallbenzol. $[\alpha]_D$: +26,39° (in 5 %, absolut-alkoholischer Lösung). Liefert, mit Formaldehydlösung gespalten, reine Lyxose.

Rhamnose-Phenylbenzylhydrazon (vgl. Spl. Bd. I, S. 104). Schmelzp.: 121°. $[\alpha]_D$: —6,4° in 0,5 %iger methylalkoholischer Lösung (v. E., L. DE B., *R.* **15**, 227).

d-Glykose-Phenylbenzylhydrazon $C_{19}H_{24}O_5N_2 = C_6H_{12}O_5:N.N(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$. Schmelzp.: 165° (corr.) (RUFF, OLLENDORFF, *B.* **32**, 3236); 150°. $[\alpha]_D$: —33,0° in 0,5 %iger methylalkoholischer Lösung (VAN EKENSTEIN, LOBRY DE BRUYN, *R.* **15**, 227).

d-Fructose-Phenylbenzylosazon $C_{33}H_{34}O_4N_4 = CH_2(OH).(CH.OH)_3.C[:N.N(CH_2.C_6H_5)(C_6H_5)].CH[:N.N(CH_2.C_6H_5).C_6H_5]$. *B.* Entsteht in geringer Menge aus d-Fructose (Spl. Bd. I, S. 576) und as-Phenylbenzylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 811) in essigsaurer alkoholisch-wässeriger Lösung (NEUBERG, *B.* **35**, 961). — Hellgelbe Nädelchen (aus 60 %igem Alkohol). Schmelzp.: 190°. Sehr leicht löslich in Pyridin, schwer in Wasser, löslich in heissem Alkohol und Benzol. Linksdrehend (in Pyridin + Alkohol).

d-Galactose-Phenylbenzylhydrazon (vgl. Spl. Bd. I, S. 567). Schmelzp.: 154°. $[\alpha]_D$: —17,2° (in 0,5 %iger alkoholischer Lösung) (v. E., L. DE B., *R.* **15**, 227).

l-Gulose-Phenylbenzylhydrazon (vgl. Hptw. Bd. I, S. 1050 u. Spl. Bd. I, S. 575) $C_{19}H_{24}O_5N_2 = C_6H_{12}O_5:N.N(C_6H_5)(C_7H_7)$. Schmelzp.: 124° (aus Methylalkohol). $[\alpha]_D$: —24° in 0,5 %iger methylalkoholischer Lösung (v. E., L. DE B., *R.* **19**, 182).

d-Mannose-Phenylbenzylhydrazon (vgl. Spl. Bd. I, S. 577). Schmelzp.: 165°. $[\alpha]_D$: +29,8° (in 0,5 %iger methylalkoholischer Lösung) (v. E., L. DE B., *R.* **15**, 227).

Galactoarabinose-Phenylbenzylhydrazon $C_{24}H_{32}O_9N_2 = C_{11}H_{20}O_9:N.N(C_6H_5)(C_7H_7)$. *B.* Aus lactobionsaurem Calcium (Hptw. Bd. I, S. 872) durch Oxydation mit H_2O_2 und Ferriacetat, Extrahiren des gebildeten Zuckers mit Alkohol und Zusatz von Phenylbenzylhydrazin (Hptw. Bd IV, S. 811) (RUFF, OLLENDORFF, *B.* **33**, 1807). — Krystallpulver. Schmelzp.: 223°. Löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aceton und Essigester, unlöslich in Benzol. $[\alpha]_D$: —23,7° (1,669 g in 100 g 50 %igem Alkohol). Giebt, mit Formaldehyd gespalten, Galactoarabinose.

Lactose-Phenylbenzylhydrazon (vgl. Spl. Bd. I, S. 580—581). Schmelzp.: 128°. $[\alpha]_D$: —25,7° (in 0,5 %iger methylalkoholischer Lösung) (VAN EKENSTEIN, LOBRY DE BRUYN, *R.* **15**, 227).

α-Naphtochinon-Phenylbenzylhydrazon $C_{23}H_{18}ON_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}C[:N.N(C_6H_5)(C_7H_7)]CH \\ CO \quad\quad\quad\quad\quad\quad CH\end{matrix}$. *B.* Man giesst eine Lösung von 0,5 g α-Naphtochinon in wenig Alkohol zu 300 ccm Wasser und fügt 1 g aa-Phenylbenzylhydrazinsulfat (Hptw. Bd. IV, S. 811) in 50 ccm 10%igem Alkohol und 2 ccm Schwefelsäure hinzu (Mc Pherson, *Am.* **22**, 379). — Gelbe dichroitische Nadeln aus Benzol-Ligroïn. Schmelzp.: 136°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Aether.

3. *Hydrazine $C_8H_{12}N_2$ (*S. 813*).

1) ***a-m-Xylylhydrazin, 2,4-Dimethylphenylhydrazin*** $(CH_3)_2^{2,4}C_6H_3(NH.NH_2)^1$ (*S. 813*). *Darst.* Aus diazotirtem a-m-Xylidin (Spl. Bd. II, S. 310) und $SnCl_2$ (Willgerodt, Klein, *J. pr.* [2] **60**, 102). — Weisse krystallinische Blätter. Wird durch Licht und Luft leicht verändert.

o,p-Dinitrophenyl-a-m-Xylylhydrazin $C_{14}H_{14}O_4N_4 = (CH_3)_2C_6H_3.NH.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol (Spl. Bd. II, S. 50) und a-m-Xylylhydrazin in heissem Alkohol (Willgerodt, Klein, *J. pr.* [2] **60**, 109). — Gelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 179°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Mitteln. Durch siedenden Eisessig entsteht a-m-Xylylazoitrosonitrobenzol (Spl. zu Bd. IV, S. 1145).

Pikryl-a-m-Xylylhydrazin $C_{14}H_{13}O_6N_5 = (CH_3)_2C_6H_3.NH.NH.C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus a-m-Xylylhydrazin und Pikrylchlorid (Spl. Bd. II, S. 51) in kaltem Alkohol (W., Kl., *J. pr.* [2] **60**, 103). — Gelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 160°. Leicht löslich in organischen Mitteln. Beim Kochen mit Eisessig entsteht a-m-Xylylazonitrosodinitrobenzol (Spl. zu Bd. IV, S. 1145). Durch Alkohol bei 140—150° oder durch Jodkalium in siedendem Eisessig entsteht a-m-Xylylpseudoaziminodinitrobenzol (Spl. zu Bd. II, S. 1144).

Xylolazocarbonamid $C_9H_{11}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_3.N:N.CO.NH_2$. (Zur Constitution s. Bamberger, *B.* **35**, 1424). *B.* Aus 2,4-Dimethylchinol (Spl. Bd. III, S. 253) und Semicarbazid (Ba., Brady, *B.* **33**, 3657). — Orangerothe Blättchen. Schmelzp.: 134—135° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Aceton und siedendem Alkohol, ziemlich löslich in kaltem Alkohol, sehr wenig in Ligroïn.

1-a-m-Xylyl-4-Methylthiosemicarbazid $C_{10}H_{15}N_3S = (CH_3)_2C_6H_3.NH.NH.CS.NH.CH_3$. *B.* Aus a-m-Xylylhydrazin und Methylsenföl (Spl. Bd. I, S. 723) in Alkohol (Marckwald, *B.* **32**, 1085). — Schmelzp.: 179—180°.

1-a-m-Xylyl-4-Phenylthiosemicarbazid $C_{15}H_{17}N_3S = (CH_3)_2C_6H_3.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$. Schmelzp.: 149° (M., *B.* **32**, 1085).

3-a-m-Xylyl-5-Anilinothiobiazolon(2) $C_{16}H_{15}ON_3S$ = $\begin{matrix}C_6H_5.NH.C.S \\ \| \quad >CO \\ N.N.C_6H_3(CH_3)_2\end{matrix}$. *B.* Aus 1-a-m-Xylyl-4-Phenylthiosemicarbazid (s. o.) und Phosgen in Benzol (M., *B.* **32**, 1085). — Schmelzp.: 158°.

a-m-Xylylhydrazon des Glyoxylsäureamids $C_{10}H_{13}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_3.NH.N:CH.CO.NH_2$. *B.* Aus dem a-Xylolazocyanessigester (Hptw. Bd. IV, S. 1456) mittels überschüssiger wässeriger Kalilauge (Weissbach, *J. pr.* [2] **67**, 410). — Schwach gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 184°. Giebt mit salpetriger Säure in Eisessig eine Nitrosoverbindung $C_{10}H_{12}O_2N_4$.

S. 813, Z. 24 v. o. die Formeln müssen lauten: „$C_8H_{12}O_3N_2S = (CH_3)_2C_6H_3.NH.NH.SO_3H$".

S. 813, Z. 25 v. o. die Formel muss lauten: „$C_8H_{11}N_2SO_3.Na + \frac{1}{2}H_2O$".

2) ***v-m-Xylylhydrazin, 2,6-Dimethylphenylhydrazin*** $(CH_3)_2C_6H_3.NH.NH_2$. *B.* Durch Reduction von v-m-diazoxylolschwefligsaurem Natrium mit Zinkstaub und Essigsäure (Busch, *B.* **32**, 1012). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: ca. 46°. Leicht löslich. Wenig beständig. — Flache Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

1-v-m-Xylyl-4-Phenylthiosemicarbazid $C_{15}H_{17}N_3S = C_6H_5.NH.CS.NH.NH.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus v-m-Xylylhydrazin und Phenylsenföl (Busch, *B.* **32**, 1012). — Nadeln. Schmelzp.: 181—182°. Sehr wenig löslich in Alkohol, leichter in heissem Eisessig, fast unlöslich in Aether und Benzol.

m-Nitrobenzal-v-m-Xylylhydrazin $C_{15}H_{15}O_2N_3 = NO_2.C_6H_4.CH:N.NH.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus v-m-Xylylhydrazin und m-Nitrobenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 10) in Alkohol (Busch, *B.* **32**, 1012). — Orangefarbene Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. (unscharf): 119° 120°. Sehr leicht löslich.

3) ***p-Methylbenzylhydrazin*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.NH.NH_2$. *B.* Aus p-Methylbenzal-p-Methylbenzylhydrazin (S. 545) bei der Destillation mit verdünnter Salzsäure (Curtius,

Proppe, *J. pr.* [2] **62**, 107). — Strahlig krystallinische Masse. Schmelzp.: 40—41°. Kp_{16}: 135°. Zersetzt sich an der Luft. — $C_8H_{12}N_2.HCl$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 152°. — Pikrat $C_8H_{12}N_2.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 144°.

N-Nitrosoderivat $C_8H_{11}ON_3 = CH_3.C_6H_4.CH_2.N(NO).NH_2$. Schmelzp.: 78° (C., *B.* **33**, 2561).

s-Bis-p-methylbenzylhydrazin $C_{16}H_{20}N_2 = (CH_3.C_6H_4.CH_2.NH-)_2$. *B.* Aus p-Methylbenzal-p-Methylbenzylhydrazin (s. u.) oder 4,4'-Dimethylbenzalazin (Spl. Bd. III, S. 41) durch viel Natriumamalgam in siedendem Alkohol (Curtius, Proppe, *J. pr.* [2] **62**, 105). — Gelbliche Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 67°. Leicht löslich in Aether, löslich in Alkohol. Liefert mit salpetriger Säure das p-Methylbenzal-p-Methylbenzylhydrazin, mit HgO 4,4'-Dimethylbenzalazin. — $C_{16}H_{20}N_2.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 236°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in 3000 Thln. siedendem Wasser.

Diacetylderivat des s-Bis-p-methylbenzylhydrazins $C_{20}H_{24}O_2N_2 = [CH_3.C_6H_4.CH_2.N(CO.CH_3)-]_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 112° (Curtius, Proppe, *J. pr.* [2] **62**, 106).

Dibenzoylderivat des p-Methylbenzylhydrazins $C_{22}H_{20}O_2N_2 = CH_3.C_6H_4.CH_2.N_2H(CO.C_6H_5)_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 165° (C., Sprenger, *J. pr.* [2] **62**, 110).

p-Methylbenzylsemicarbazid $C_9H_{13}ON_3 = C_7H_7.CH_2.NH.NH.CO.NH_2$. Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: ca. 142° (C., Sp., *J. pr.* [2] **62**, 110).

p-Methylbenzyl-Phenylthiosemicarbazid $C_{15}H_{17}N_3S = C_7H_7.CH_2.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus dem salzsauren p-Methylbenzylhydrazin (s. o.) und Phenylsenföl durch alkoholisches Natron (C., Sp., *J. pr.* [2] **62**, 110). — Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 132—133°.

Brenztraubensäure-p-Methylbenzylhydrazon $C_{11}H_{14}O_2N_2 = CH_3.C_6H_4.CH_2.NH.N:C(CH_3).CO_2H$. Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 77—78° (C., Sp., *J. pr.* [2] **62**, 109).

Chloral-p-Methylbenzylhydrazin $C_{10}H_{11}N_2Cl_3 = CCl_3.CH:N.NH.CH_2.C_6H_4.CH_3$. Mikroskopische Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 88° (Curtius, Sprenger, *J. pr.* [2] **62**, 109).

p-Methylbenzal-p-Methylbenzylhydrazin $C_{16}H_{18}N_2 = CH_3.C_6H_4.CH_2.NH.N:CH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus 4,4'-Dimethylbenzalazin (Spl. Bd. III, S. 41) beim Kochen mit dem Anderthalbfachen der nöthigen Menge Natriumamalgam in Alkohol (C., Proppe, *J. pr.* [2] **62**, 103). Aus s-Bis-p-methylbenzylhydrazin (s. o.) durch Oxydation mittels salpetriger Säure oder Pikrinsäure (C., P.). Aus 1-Methylbenzaldehyd(4) (Spl. Bd. III, S. 40) und p-Methylbenzylhydrazin (C., P.). — Tafeln. Schmelzp.: 101°. — Pikrat $C_{16}H_{18}N_2.C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 132°.

Bis-p-methylbenzal-Bis-p-methylbenzylhydrotetrazon $C_{32}H_{34}N_4 =$
$CH_3.C_6H_4.CH_2.N.N:CH.C_6H_4.CH_3$
$CH_3.C_6H_4.CH_2.N.N:CH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus dem p-Methylbenzal-p-Methylbenzylhydrazin (s. o.) durch HgO in siedendem Alkohol (C., P., *J. pr.* [2] **62**, 105). — Nadeln. Schmelzpunkt: 163°.

Nitroso-p-Methylbenzal-p-Methylbenzylhydrazin $C_{16}H_{17}ON_3 = CH_3.C_6H_4.CH_2.N(NO).N:CH.C_6H_4.CH_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 111° (C., P., *J. pr.* [2] **62**, 104).

Acetyl-p-Methylbenzal-p-Methylbenzylhydrazin $C_{18}H_{20}ON_2 = CH_3.C_6H_4.CH_2.N(CO.CH_3).N:CH.C_6H_4.CH_3$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 95° (C., P., *J. pr.* [2] **62**, 104).

Benzoyl-p-Methylbenzal-p-Methylbenzylhydrazin $C_{23}H_{22}ON_2 = CH_3.C_6H_4.CH_2.N(CO.C_6H_5).N:CH.C_6H_4.CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 130,5° (C., P., *J. pr.* [2] **62**, 104).

o-Oxybenzal-p-Methylbenzylhydrazin $C_{15}H_{16}ON_2 = HO.C_6H_4.CH:N.NH.CH_2.C_6H_4.CH_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 105° (C., Sp., *J. pr.* [2] **62**, 109).

p-Methoxybenzal-p-Methylbenzylhydrazin $C_{16}H_{18}ON_2 = CH_3O.C_6H_4.CH:N.NH.CH_2.C_7H_7$. Weisse Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: ca. 112° (C., Sp., *J. pr.* [2] **62**, 109).

4. *Hydrazine $C_9H_{14}N_2$ (*S. 813—814*).

S. 814, Z. 6 v. o. statt: „**1-Pseudocumyl-3-Methylpyrazolon**" *lies:* „**1-Pseudocumyl-2,3-Dimethylpyrazolon**".

S. 814, Z. 7 v. o. statt: „*1-Pseudocumyl-6-Methylpyrazolon*" *lies:* „*1-Pseudocumyl-3-Methylpyrazolon*".

2) ***2,4-Dimethylbenzylhydrazin*** $(CH_3)_2^{2,4}C_6H_3(CH_2.NH.NH_2)^1$. — $C_9H_{14}N_2.HCl$. *B.* Aus 2,4-Dimethylbenzal-2,4-Dimethylbenzylhydrazin (S. 546) durch Destillation mit

Salzsäure (CURTIUS, HAAGER, *J. pr.* [2] **62**, 120). Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 170° bis 171°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

s-Bis-2,4-dimethylbenzylhydrazin $C_{18}H_{24}N_2$ = $[(CH_3)_2C_6H_3.CH_2.NH—]_2$. *B.* Neben 2,4-Dimethylbenzal-2,4-Dimethylbenzylhydrazin (s. u.) aus 2,4,2′,4′-Tetramethylbenzalazin durch Natriumamalgam in siedendem Alkohol (CURTIUS, HAAGER, *J. pr.* [2] **62**, 118). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 58,5°. Leicht löslich in Eisessig, sehr leicht in Aether. An der Luft einige Tage haltbar. Oxydation liefert Dimethylbenzal-Bisdimethylbenzyl-Hydrotetrazon (s. u.) und Tetramethylbenzalazin. — $C_{18}H_{24}N_2.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 200°. Löslich in 3000 Thln. siedendem Wasser.

Diacetylderivat $C_{22}H_{28}O_2N_2$ = $[(CH_3)_2C_6H_3.CH_2.N(CO.CH_3)—]_2$. Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 125° (C., H., *J. pr.* [2] **62**, 119).

Benzal-2,4-Dimethylbenzylhydrazin $C_{16}H_{18}N_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3.CH_2.NH.N:CH.C_6H_5$. *B.* Aus dem Hydrazin und Benzaldehyd (CURTIUS, HAAGER, *J. pr.* [2] **62**, 121). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 92—93°.

2,4-Dimethylbenzal-2,4-Dimethylbenzylhydrazin $C_{18}H_{22}N_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3.CH_2.NH.N:CH.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 2,4,2′,4′-Tetramethylbenzaldazin durch die für 4 Atome Wasserstoff berechnete Menge Natriumamalgam in siedendem Alkohol; Ausbeute 40—50%. Die Mutterlauge giebt, mit Salzsäure eingedampft, salzsaures Bis-2,4-dimethylbenzyl-Hydrazin (50%) (C., H., *J. pr.* [2] **62**, 118). Aus Bis-2,4-dimethylbenzylhydrazin (s. o.) durch Oxydation mit HgO (C., PROPPE). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 77—78°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether. Zersetzt sich auch im Vacuum rasch. Gegen Alkalien beständig, gegen Säuren empfindlich. — Pikrat $C_{18}H_{22}N_2.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 127—128°.

Bis-2,4-dimethylbenzal-Bis-2,4-dimethylbenzyl-Hydrotetrazon $C_{36}H_{42}N_4$ = $\begin{matrix}(CH_3)_2C_6H_3.CH_2.N.N:CH.C_6H_3(CH_3)_2\\ (CH_3)_2C_6H_3.CH_2.N.N:CH.C_6H_3(CH_3)_2\end{matrix}$. *B.* Aus dem 2,4-Dimethylbenzal-2,4-Dimethylbenzylhydrazin (s. o.) durch HgO in siedendem Alkohol (C., H., *J. pr.* [2] **62**, 118). — Schwach gelbe Körner aus Alkohol. Schmelzp.: 137—138°.

Nitroso-2,4-Dimethylbenzal-2,4-Dimethylbenzylhydrazin $C_{18}H_{21}ON_3$ = $(CH_3)_2C_6H_3.CH_2.N(NO).N:CH.C_6H_3(CH_3)_2$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 68° (C., H., *J. pr.* [2] **62**, 117).

Acetyl-2,4-Dimethylbenzal-2,4-Dimethylbenzylhydrazin $C_{20}H_{24}ON_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3.CH_2.N(CO.CH_3).N:CH.C_6H_3(CH_3)_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 137,5° (C., H., *J. pr.* [2] **62**, 117).

Benzoyl-2,4-Dimethylbenzal-2,4-Dimethylbenzylhydrazin $C_{25}H_{26}ON_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3.CH_2.N(CO.C_6H_5).N:CH.C_6H_3(CH_3)_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 136° (C., H., *J. pr.* [2] **62**, 117).

3) ***2,5-Dimethylbenzylhydrazin*** $(CH_3)_2^{2,5}C_6H_3(CH_2.NH.NH_2)^1$. **2,5-Dimethylbenzal-2,5-Dimethylbenzylhydrazin** $C_{18}H_{22}N_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3.CH_2.NH.N:CH.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduction von 2,5,2′,5′-Tetramethylbenzaldazin (Spl. Bd. III, S. 48) mit der berechneten Menge Natriumamalgam in alkoholischer Lösung (HARDING, RICE, *Am. Soc.* **24**, 1066). — Schmelzp.: 74—78°. Löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Alkoholen, unlöslich in Wasser. Sehr unbeständig.

Acetylderivat $C_{20}H_{24}ON_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3.CH_2.N(CO.CH_3).N:CH.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Durch Eindampfen der alkoholischen Lösung von 2,5-Dimethylbenzal-2,5-Dimethylbenzylhydrazin (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (H., R., *Am. Soc.* **24**, 1067). — Weisse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Löslich in Benzol, Aether, Chloroform und Alkoholen, unlöslich in Wasser.

Benzoylderivat $C_{25}H_{26}ON_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3.CH_2.N(CO.C_6H_5).N:CH.C_6H_3(CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 134—134,5°. Löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Alkoholen, unlöslich in Wasser (H., R., *Am. Soc.* **24**, 1067).

4a. Hydrazine $C_{10}H_{16}N_2$.

1) ***2,4,5-Trimethylbenzylhydrazin*** $C_{10}H_{16}N_2$ = $(CH_3)_3C_6H_2.CH_2.NH.NH_2$. *B.* Aus 2,4,5-Trimethylbenzal-2,4,5-Trimethylbenzylhydrazin (S. 547) durch siedende Salzsäure (CURTIUS, HARDING, *J. pr.* [2] **62**, 124; *Am. Soc.* **23**, 836). — Krystallmasse, im Vacuum destillirbar. Sehr unbeständig. — $C_{10}H_{16}N_2.HCl$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 239—240°. — Pikrat $C_{10}H_{16}N_2.C_6H_3O_7N_3$. Monokline Nadeln aus Alkohol. Zersetzt sich bei 168°.

a-Bis-2,4,5-trimethylbenzylhydrazin $C_{20}H_{28}N_2$ = $[(CH_3)_3C_6H_2.CH_2]_2N.NH_2$. *B.* Durch Reduction von Bis-2,4,5-trimethylbenzylnitrosamin mit Zinkstaub in Alkohol-Eis-

essig, neben Bis-2,4,5-trimethylbenzylamin (Curtius, Franzen, *B.* **34**, 556). — $C_{20}H_{28}N_2.HCl$. Nädelchen (aus Wasser oder Alkohol). Schmelzp.: ca. 203°.

s-Bis-2,4,5-trimethylbenzylhydrazin $C_{20}H_{28}N_2 = [(CH_3)_3C_6H_2.CH_2.NH-]_2$. *B.* Aus dem 2,4,5,2',4',5'-Hexamethylbenzaldazin (Spl. Bd. III, S. 44, Z. 19 v. u.) durch überschüssiges Natriumamalgam (C., Harding, *J. pr.* [2] **62**, 123). — Weisse rhombische Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 128°. — $C_{20}H_{28}N_2.HCl$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 170—171°. Sehr wenig löslich in Wasser.

2,4,5-Trimethylbenzylsemicarbazid $C_{11}H_{17}ON_3 = (CH_3)_3C_6H_2.CH_2.NH.NH.CO.NH_2$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 174—175° (Curtius, Harding, *J. pr.* [2] **62**, 125).

2,4,5-Trimethylbenzyl-Phenylthiosemicarbazid $C_{17}H_{21}N_3S = (CH_3)_3C_6H_2.CH_2.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 167—168° (C., H., *J. pr.* [2] **62**, 125).

Brenztraubensäure-2,4,5-Trimethylbenzylhydrazon $C_{13}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_3C_6H_2.CH_2.NH.N:C(CH_3).CO_2H$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 91—92° (C., H., *J. pr.* [2] **62**, 125).

Benzal-2,4,5-Trimethylbenzylhydrazin $C_{17}H_{20}N_2 = (CH_3)_3C_6H_2.CH_2.NH.N:CH.C_6H_5$. Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 89—90° (Curtius, Harding, *J. pr.* [2] **62**, 125).

Benzal-a-Bis-2,4,5-trimethylbenzylhydrazin $C_{27}H_{32}N_2 = [(CH_3)_3C_6H_2.CH_2]_2N.N:CH.C_6H_5$. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 119° (C., Franzen, *B.* **34**, 556).

2,4,5-Trimethylbenzal-2,4,5-Trimethylbenzylhydrazin $C_{20}H_{26}N_2 = (CH_3)_3C_6H_2.CH_2.NH.N:CH.C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus 2,4,5,2',4',5'-Hexamethylbenzaldazin (Spl. Bd. III, S. 44, Z. 19 v. u.) durch Natriumamalgam in siedendem Alkohol (C., H., *J. pr.* [2] **62**, 122). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 134°. — **Pikrat** $C_{20}H_{26}N_2.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 169°.

Nitroso-2,4,5-Trimethylbenzal-2,4,5-Trimethylbenzylhydrazin $C_{20}H_{25}ON_3 = (CH_3)_3C_6H_2.CH_2.N(NO).N:CH.C_6H_2(CH_3)_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 118° (C., H., *J. pr.* [2] **62**, 123).

Acetyl-2,4,5-Trimethylbenzal-2,4,5-Trimethylbenzylhydrazin $C_{22}H_{28}ON_2 = (CH_3)_3C_6H_2.CH_2.N(CO.CH_3).N:CH.C_6H_2(CH_3)_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 184° (C., H., *J. pr.* [2] **62**, 122).

Benzoyl-2,4,5-Trimethylbenzal-2,4,5-Trimethylbenzylhydrazin $C_{27}H_{30}ON_2 = (CH_3)_3C_6H_2.CH_2.N(CO.C_6H_5).N:CH.C_6H_2(CH_3)_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 187° (C., H., *J. pr.* [2] **62**, 122).

2) ***2,4,6-Trimethylbenzylhydrazin*** $(CH_3)_3^{2.4.6}C_6H_2(CH_2.NH.NH_2)^1$. **2,4,6-Trimethylbenzal-2,4,6-Trimethylbenzylhydrazin** $C_{20}H_{26}N_2 = (CH_3)_3C_6H_2.CH_2.NH.N:CH.C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Durch Einwirkung der berechneten Menge Natriumamalgam auf die alkoholische Lösung von 2,2',4,4',6,6'-Hexamethylbenzaldazin (Spl. Bd. III, S. 44) (Harding, *Am. Soc.* **24**, 1067). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 88—89°. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Eisessig und Alkoholen, unlöslich in Wasser. Zersetzt sich auch im Vacuum nach kurzer Zeit.

N-Nitrosoderivat $C_{20}H_{25}ON_3 = (CH_3)_3C_6H_2.CH_2.N(NO).N:CH.C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Die gekühlte alkoholische Lösung des Trimethylbenzal-Trimethylbenzylhydrazins (s. o.) wird mit einigen Tropfen conc. Salzsäure und allmählich mit einer conc. $NaNO_2$-Lösung versetzt (H., *Am. Soc.* **24**, 1067). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 117°. Leicht löslich in Chloroform, Aether und Benzol, schwer in Aceton, Eisessig und Alkoholen, unlöslich in Wasser. Ist beständig.

Acetylderivat $C_{22}H_{28}ON_2 = (CH_3)_3C_6H_2.CH_2.N(CO.CH_3).N:CH.C_6H_2(CH_3)_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 155°. Leicht löslich in Chloroform, Aether, Benzol, Eisessig und Aceton, schwer in Alkoholen, unlöslich in Wasser. Ist beständig (H., *Am. Soc.* **24**, 1067).

Benzoylderivat $C_{27}H_{30}ON_2 = (CH_3)_3C_6H_2.CH_2.N(CO.C_6H_5).N:CH.C_6H_2(CH_3)_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 142,5—143°. Leicht löslich in Chloroform, Aether, Benzol, Eisessig und Aceton, schwer in Alkoholen, unlöslich in Wasser. Ist beständig (H., *Am. Soc.* **24**, 1067).

S. 814, Z. 19 v. o. die Structurformel muss lauten: „$C_6H_5.CH:CH.CH_2.N(C_6H_5).NH_2$".

*Hydrazinophenole (*S. 814—816*).

I. *Hydrazinophenol $C_6H_8ON_2 = HO.C_6H_4.NH.NH_2$ (*S. 814—816*).

a) *o-Hydrazinophenol (*S. 814—815*). **o-Methoxyphenyldithiocarbazinsäure** $C_8H_{10}ON_2S_2 = CH_3.O.C_6H_4.N_2H_2.CS.SH$. — Das **Kaliumsalz** entsteht aus o-Hydrazinoanisol (Hptw. Bd. IV, S. 814), CS_2 und alkoholischem Kali (Busch, Best, *J. pr.* [2] **60**, 225). Mikroskopische weisse Blättchen aus Alkohol.

1-o-Methoxyphenyl-4-Methylthiosemicarbazid $C_9H_{13}ON_3S = CH_3.O.C_6H_4.NH.NH.CS.NH.CH_3$. *B.* Aus o-Hydrazinoanisol (Hptw. Bd. IV, S. 814) und Methylsenföl (Spl. Bd. I, S. 723) in Alkohol (MARCKWALD, *B.* **32**, 1085). — Schmelzp.: 153°.

1-o-Methoxyphenyl-4-Phenylthiosemicarbazid $C_{14}H_{15}ON_3S = CH_3.O.C_6H_4.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$. Schmelzp.: 150—151° (M., *B.* **32**, 1085).

o-Methoxyphenyldithiobiazolonthiol $C_9H_8ON_2S_3 = \begin{matrix} CH_3.O.C_6H_4.N—N \\ CS.S.C.SH \end{matrix}$. *B.* Aus o-Hydrazinoanisol (Hptw. Bd. IV, S. 814), CS_2 und alkoholischem Kali (BUSCH, BAUR, *J. pr.* [2] **60**, 219). — Gelbliche Prismen aus Benzollösung. Schmelzp.: 119—120°.

Disulfid $C_{18}H_{14}O_2N_4S_6 = (C_9H_7ON_2S_2)_2S_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 174—175° (Bu., Ba., *J. pr.* [2] **60**, 219).

S. 814, Z. 2 v. u. statt: „$C_{22}H_{22}N_4O_2$" lies: „$C_{22}H_{24}N_4O_2$".

o-Methoxyphenyl-Methylthiobiazolinthiol $C_{10}H_{12}ON_2S_2 = \begin{matrix} CH_3.O.C_6H_4.N—N \\ CH_3.HC.S.C.SH \end{matrix}$. *B.* Aus o-methoxyphenyldithiocarbazinsaurem Kalium (S. 547) und Acetaldehyd (BUSCH, BEST, *J. pr.* [2] **60**, 224). — Gelbliche Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 149°. Leicht löslich in Alkohol.

Benzal-o-Methoxyphenylhydrazin $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5.CH:N.NH.C_6H_4.O.CH_3$. Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, MANN, *B.* **33**, 1304.

o-Hydrazinophenolsulfonsäure $HO.C_6H_4.NH.NH.SO_3H$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1550.*

o-Methoxyphenylhydrazinsulfonsäure $CH_3.O.C_6H_4.NH.NH.SO_3H$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 815, Z. 13 v. u.*

b) *p-Hydrazinophenol (*S. 815—816*). ***Methyläther, p-Methoxyphenylhydrazin** $C_7H_{10}ON_2 = CH_3.O.C_6H_4.NH.NH_2$ (*S. 815, Z. 12 v. o.*). [*B.* .... p-methoxyphenylhydrazinsulfonsaurem Natrium mit alkoholischer HCl (ALTSCHUL ....] (vgl. D.R.P. 70459; *Frdl.* III, 924). — Chlorhydrat. Blättchen aus Alkohol.

***p-Aethoxyphenylhydrazin** $C_8H_{12}ON_2 = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.NH_2$ (*S. 815*). [*B.* .... Phenetidin .... (STOLZ, ...]; vgl. Höchster Farbw., D.R.P. 68159; *Frdl.* III, 933; [.... (ALTSCHUL, ...]; vgl. D.R.P. 68719; *Frdl.* III, 922). — $C_8H_{12}ON_2.HCl$. Weisse Krystallmasse (aus verdünntem Alkohol).

p-Methoxyphenylcarbazinsäureäthylester $C_{10}H_{14}O_3N_2 = CH_3.O.C_6H_4.NH.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus p-Methoxyphenylhydrazin (s. o.) und Chlorameisensäureäthylester in Aether bei Gegenwart von Pyridin (BUSCH, GROSMANN, *B.* **34**, 2322). — Gelbliche Nädelchen (aus wenig Benzol + Ligroin). Schmelzp.: 84°.

p-Oxyphenylaminoguanidin, Hydrochinonaminoguanidin $HO.C_6H_4.NH.NH.C(:NH).NH_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1223, Z. 31 v. o.*

2-Phenyl-5-p-methoxyphenylcarbazid-1-Carbonsäureäthylester $C_{17}H_{20}O_4N_4 = C_2H_5.O_2C.NH.N(C_6H_5).CO.NH.NH.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Aus dem Chlorid des Phenylhydrazin-a,b-Dicarbonsäure-b-Aethylesters (S. 433) und p-Methoxyphenylhydrazin (s. o.) in conc. alkoholischer Lösung (B., G., *B.* **34**, 2322). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 161° bis 162°. Leicht löslich in heissem Alkohol, fast unlöslich in Aether und Benzol.

p-Methoxyphenylhydrazin-a-Carbonsäurechlorid-b-Carbonsäureäthylester $C_{11}H_{13}O_4N_2Cl = CH_3.O.C_6H_4.N(COCl).NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus p-Methoxyphenylcarbazinsäureäthylester (s. o.) und Phosgen in Benzoltoluollösung (B., G., *B.* **34**, 2323). — Nädelchen aus Ligroin. Schmelzp.: 124°.

2-p-Methoxyphenyl-5-phenylcarbazid-1-Carbonsäureäthylester $C_{17}H_{20}O_4N_4 = C_2H_5.O_2C.NH.N(C_6H_4.OCH_3).CO.NH.NH.C_6H_5$. *B.* Aus p-Methoxyphenylhydrazin-a-Carbonsäurechlorid-b-Carbonsäureäthylester (s. o.) und Phenylhydrazin in Alkohol (B., G., *B.* **34**, 2323). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 184°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether und Benzol.

***Hydrazinophenoxylessigsäure** $C_8H_{10}O_3N_2 + H_2O = H_2N.NH.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H + H_2O$ (*S. 815*). Liefert mit dioxyweinsaurem Natrium die Verbindung $C_{20}H_{18}O_{10}N_4$ (orangerothe Krystalle, Schmelzp.: 242°) (HOWARD, *B.* **30**, 2104).

S. 815, Z. 22—21 v. u. streiche den Passus: „Liefert .... Schmelzp.: 242°".

Methylglyoxal-p-Aethoxyphenylhydrazoxim $C_{11}H_{15}O_2N_3 = CH_3.C(:N.NH.C_6H_4.O.C_2H_5).CH:N.OH$. *B.* Aus p-Aethoxyphenylhydrazin und Isonitrosoaceton (Spl. Bd. I, S. 503) (AUBER, *P. Ch. S.* Nr. 215). — Braungelbe Platten. Schmelzp.: 104—106° (Zersetzung).

Methylglyoxal-p-Aethoxyphenylosazon $C_{19}H_{24}O_2N_4 = CH_3.C(:N.NH.C_6H_4.O.C_2H_5).CH:N.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. Rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 135°. Färbt sich mit conc. Schwefelsäure tiefgrün (A., *P. Ch. S.* Nr. 215).

Diacetyl-Bis-p-oxyphenylosazon $C_{16}H_{18}O_2N_4 = CH_3.C(:N.NH.C_6H_4.OH).(HO.C_6H_4.NH.N:)C.CH_3$. Blättchen. Schmelzp.: 178° (v. PECHMANN, BAUER, *B.* **33**, 645).

p-Hydrazinophenolsulfonsäure *s. Hptw. Bd. IV, S. 1550.*

***p-Methoxyphenylhydrazinsulfonsäure** $C_7H_{10}O_4N_2S = CH_3.O.C_6H_4.NH.NH.SO_3H$ (*S. 815, Z. 7 v. u.*). {*B.* Durch Reduction .... Zinkstaub .... (ALTSCHUL, ...}; vgl. D.R.P. 70459; *Frdl.* III, 924). — Nadeln aus Wasser.

***p-Aethoxyphenylhydrazinsulfonsäure** $C_8H_{12}O_4N_2S = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.NH.SO_3H$ (*S. 815—816*). {*B.* .... Zinkstaub (ALTSCHUL, ...}; vgl. D.R.P. 68719; *Frdl.* III, 923).

c) m-Hydrazinophenol. **2,4,6-Trinitro-3-äthoxyphenylhydrazin** $C_8H_9O_7N_5 = C_2H_5.O.C_6H(NO_2)_3.NH.NH_2$. *B.* Bei eintägigem Stehen einer ätherisch-alkoholischen Lösung von Trinitroresorcindiäthyläther (Spl. Bd. II, S. 569) mit Hydrazinhydrat (PURGOTTI, *G.* **25** II, 500). Röthlichgelbe Kryställchen aus Chloroform. Schmilzt bei 173° unter Bräunung. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether und Benzol, leicht in Essigester, schwer in Chloroform. Beim Kochen mit 1 Mol. Kalilauge entstehen Trinitroresorcin (Spl. Bd. II, S. 568—569) und Alkohol.

Acetylderivat $C_{10}H_{11}O_8N_5 = C_2H_5.O.C_6H(NO_2)_3.NH.NH.C_2H_3O$. Hellgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 179° (P.). Sehr wenig löslich in Aether, schwer in Chloroform, leicht in Alkohol.

Benzylidenderivat *s. Hptw. Bd. III, S. 39.*

Cinnamalderivat *s. Hptw. Bd. III, S. 62.*

Oxybenzylidenderivate *s. Hptw. Bd. III, S. 76, 86.*

2. *Hydrazinokresole $C_7H_{10}ON_2$ (*S. 815*).

2) ***1¹-Hydrazino-o-Kresol, o-Oxybenzylhydrazin*** $HO.C_6H_4.CH_2.NH.NH_2$. **a-o-Oxybenzylphenylhydrazin** $C_{13}H_{14}ON_2 = (HO.C_6H_4.CH_2)(C_6H_5)N.NH_2$. *B.* Neben o-Oxybenzylanilin (Spl. Bd. II, S. 426) bei der Reduction von o-Oxybenzylphenylnitrosamin (Spl. Bd. II, S. 426, Z. 17 v. u.) in verdünnter essigsaurer Lösung mit Zinkstaub; von der erstgenannten Base ist es durch Condensation mit m-Nitrobenzaldehyd zu trennen (BAMBERGER, MÜLLER, *A.* **313**, 123).

m-Nitrobenzal-o-Oxybenzylphenylhydrazin $C_{20}H_{17}O_3N_3 = (HO.C_6H_4.CH_2)(C_6H_5)N.N:CH.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus a-o-Oxybenzylphenylhydrazin und m-Nitrobenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 10) in wässeriger salzsaurer Lösung (B., M., *A.* **313**, 124). — Orangerothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 183—183,5°.

3. *Pyrazine u. s. w. (*S. 816—837*).

Pyrazine werden durch Natrium und Alkohol zu Piperazinen (vgl. S. 296) reducirt. Sie werden bei der Reduction in saurer Lösung leicht gespalten (STÖHR, *J. pr.* [2] **55**, 49).

1. *Basen $C_4H_4N_2$ (*S. 817—818*).

1) ***Pyridazin*** $\begin{matrix} HC.CH:N \\ \ddot{\ } \qquad \dot{\ } \\ HC.CH:N \end{matrix}$ (*S. 817*). *B.* Durch Destillation seiner 3-Carbonsäure (S. 561—562) (GABRIEL, COLMAN, *B.* **32**, 408). Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Monoacetin des Nitrosuccinaldehyds in methylalkoholischer Lösung (MARQUIS, *C. r.* **136**, 369). — Schmelzp.: —8°. $Kp_{755,5}$: 205° (corr.) (M.). $Kp_{751,5}$: 206—206,2° (corr.). $D^{18,1}_{18,8}$: 1,1108 (G., C.). D^{15}_{15}: 1,1108 (M.). Wird bei der Reduction mit Natrium und Alkohol zum grössten Theil unter NH_3-Entwickelung zersetzt; ein kleiner Theil geht in Tetramethylendiamin (Spl. Bd. I, S. 631) über. — $(C_4H_4N_2.HCl)_2PtCl_4$. Orangegelbe Prismen. — $(C_4H_4N_2)_2PtCl_4$. Hellgelbe mikroskopische Krystalle. — *$C_4H_4N_2.AuCl_3$. Schmelzp.: 170°. — Pikrat $C_4H_4N_2.C_6H_3N_3O_7$. Citronengelbe Nadeln, die bei 160° sich dunkelgrün färben und sintern, bei ca. 170° ganz schwarz geworden und bei 175° völlig geschmolzen sind.

Dibrompyridazon $C_4H_2ON_2Br_2 = \begin{matrix} BrC.CO.NH \\ \ddot{\ } \qquad \dot{\ } \\ BrC.CH:N \end{matrix}$. *B.* Durch Erwärmen von Mucobromsäure (Spl. Bd. I, S. 258) mit Hydrazin in wässeriger Lösung und mehrmaliges Umkrystallisiren des Products aus Alkohol (BISTRZYCKI, SIMONIS, *B.* **32**, 535). Durch Umkrystallisiren des Mucobromsäuresemicarbazons aus Eisessig (B., HERBST, *B.* **34**, 1014). — Nadeln. Schmelzp.: 218°. Unlöslich in Wasser, Aether und verdünnter Salzsäure, löslich in warmer verdünnter Sodalösung. — $Ba(C_4HON_2Br_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln, die bei 110° wasserfrei werden und sich gelb färben.

N-Phenyldibrompyridazon $C_{10}H_6ON_2Br_2 = \begin{matrix} BrC.CO.N.C_6H_5 \\ BrC.CH:N \end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben der (nicht rein isolirten) Mucobromphenylhydrazonsäure, durch Erwärmen von Mucobromsäure (Spl. Bd. I, S. 253) mit Phenylhydrazin, sowie aus der Hydrazonsäure durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid (B., S., *B.* **32**, 534). — Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 145°. Unlöslich in Wasser, verdünnten Mineralsäuren und Alkalien, leicht löslich in Eisessig und Toluol.

Benzoyldibrompyridazon $C_{11}H_6O_2N_2Br_2 = \begin{matrix} BrC.CO.N.CO.C_6H_5 \\ BrC.CH:N \end{matrix}$. *B.* Durch kurzes Kochen von Mucobromsäure-Benzoylhydrazon mit Phosphoroxychlorid (B., H., *B.* **34**, 1015). — Mikroskopische Prismen aus Alkohol. Zersetzt sich bei 187°. Sehr leicht löslich in Aceton, schwerer in warmem Alkohol und Eisessig, schwer in siedendem Benzol.

Phenyl-Phenoxybrompyridazon $C_{16}H_{11}O_2N_2Br = \begin{matrix} C_6H_5.O.C.CO.N.C_6H_5 \\ BrC.CH:N \end{matrix}$. *B.* Aus dem Phenylhydrazon der 2-Phenoxy-3-Brombuten(2)-al(4)-säure(1) (S. 462) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (B., H., *B.* **34**, 1013). — Gelbliche Nädelchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 115°. Sehr wenig löslich in Ligroïn, sonst leicht löslich.

2) ***Pyrimidin*** $HC{<}\begin{matrix} N^{[1]}.CH \\ N^{[3]}:CH \end{matrix}{>}CH$ (*S. 817*). *B.* Durch Destillation von Pyrimidincarbonsäure(4) (S. 562) (Gabriel, Colman, *B.* **32**, 1537). Durch 1-stdg. Kochen von 5 g 2,4,6-Trichlorpyrimidin (s. u.) mit 35 g Zinkstaub und 500 ccm Wasser (G., *B.* **33**, 3667). Durch Kochen von 50 g Tetrachlorpyrimidin (s. u.) mit 400 g Zinkstaub in 5 L. Wasser (Emery, *B.* **34**, 4180). — Langfaserige Krystallmasse von durchdringend narkotischem Geruch. Schmelzp.: ca. 20—22°. Kp_{763}: 123,5—124° (corr.). Mischbar mit Wasser. — Chlorhydrat. Blätterige Krystallmasse. Verflüchtigt sich bei 100°. — $C_4H_4N_2.HgCl_2$. Nadeln. — $C_4H_4N_2.AuCl_3$. Nadeln. Schmelzp.: 226°. — Pikrat $C_4H_4N_2.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 156°.

2,4,6-Trichlorpyrimidin $C_4HN_2Cl_3 = CCl{<}\begin{matrix} N.CCl \\ N:CCl \end{matrix}{>}CH$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von 25 g Barbitursäure (Spl. Bd. I, S. 765) mit 75 ccm $POCl_3$ im Schüttelbade auf 130—140° (Gabriel, *B.* **33**, 3667). — Krystallmasse. Schmelzp.: 21°. Kp_{755}: 213°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich. Flüchtig mit Wasserdampf; der Dampf greift die Augen heftig an. Wird durch Kochen mit Zinkstaub und Wasser in Pyrimidin umgewandelt. Liefert mit alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° 2-Amino-4,6-Dichlorpyrimidin und 4-Amino-2,6-Dichlorpyrimidin, bei 160° 2,4-Diamino-6-Chlorpyrimidin und bei Temperaturen über 200° 2,4,6-Triaminopyrimidin (Spl. zu Bd. IV, S. 1317) (G., *B.* **34**, 3362).

***Tetrachlorpyrimidin** $C_4N_2Cl_4 = ClC{<}\begin{matrix} N:CCl \\ N.CCl \end{matrix}{>}CCl$ (*S. 817*). *Darst.* Durch Erwärmen von Dialursäure (Spl. Bd. I, S. 783) mit 4 Mol.-Gew. PCl_5 und etwas $POCl_3$ bis zur Beendigung der HCl-Entwickelung und $^1/_2$-stdg. Erhitzen des Products im Rohre auf 120° (Emery, *B.* **34**, 4178). — Schmelzp.: 70°. Lässt sich unzersetzt über Zinkstaub destilliren. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen, von HJ + P zersetzt. Durch längeres Erhitzen mit NaJ in Alkohol entsteht ein Gemisch von Dichlordijod- und Trichlorjod-Pyrimidin (s. u.).

Tetrabrompyrimidin $C_4N_2Br_4$. *B.* Aus Dialursäure (Spl. Bd. I, S. 783) und PBr_5 in Gegenwart von etwas $POCl_3$ (E., *B.* **34**, 4180). — Krystalle. Schmelzp.: 165—166°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Dichlordijodpyrimidin $C_4N_2Cl_2J_2$. *B.* Neben Trichlorjodpyrimidin (s. u.) durch Erhitzen von Tetrachlorpyrimidin (s. o.) mit NaJ in Alkohol auf 100° (E., *B.* **34**, 4179). — Nädelchen aus Methylalkohol. Schmelzp.: 159°. Leicht löslich in Alkohol.

Trichlorjodpyrimidin $C_4N_2Cl_3J$. *B.* Neben Dichlordijodpyrimidin (s. o.) durch Erhitzen von Tetrachlorpyrimidin mit NaJ in Alkohol auf 100° (E., *B.* **34**, 4179). — Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 93—94°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Uracil, 2,4-Dioxypyrimidin $C_4H_4O_2N_2 = CO{<}\begin{matrix} NH.CH \\ NH.CO \end{matrix}{>}CH$. *B.* Aus Hefenucleïnsäure sowie aus Triticonucleinsäure und Thymusnucleïnsäure (Spl. zu Bd. IV, S. 1622 bis 1624) durch Hydrolyse mit Säuren (Ascoli, *H.* **31**, 161; Osborne, Harris, *H.* **36**, 107; Kossel, Steudel, *H.* **37**, 246). Bei der Pankreas-Autolyse (Levene, *H.* **37**, 527). Durch $1^1/_2$-stdg. Erwärmen von 2 g Bromdihydrouracil mit 20 g Pyridin (E. Fischer, Roeder, *B.* **34**, 3761). Aus den 2-Alkylthio-6-Oxypyrimidinen (S. 551) durch conc. Salzsäure (Wheeler, Merriam, *Am.* **29**, 485). — Nädelchen aus Wass[illegible] [illegible]t sich, rasch erhitzt,

gegen 280°, schmilzt gegen 335° (corr.) unter Gasentwickelung (E. F., R.). Leicht löslich in heissem, ziemlich löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether. Leicht löslich in Ammoniak.

5-Brom-2,4-Dioxypyrimidin $C_4H_3O_2N_2Br = CO\langle{}^{NH.CH}_{NH.CO}\rangle C\,Br$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf Uracil (s. o.), in CS_2 suspendirt (Wh., M., *Am.* **29**, 486). — Farblose Prismen aus Wasser. Wird oberhalb 200° dunkel, schmilzt bei 293° unter Zersetzung.

Fernere Derivate des Uracils s. *Hptw. Bd. I, S. 1346—1347 u. Spl. Bd. I, S. 754.*

2-Aethylthio-6-Chlorpyrimidin $C_6H_7N_2ClS = C_2H_5.S.C\langle{}^{N:CCl}_{N.CH}\rangle CH$. *B.* Durch Einwirkung von PCl_5 auf 2-Aethylthio-6-Oxypyrimidin (s. u.) (Wheeler, Johnson, *Am.* **29**, 496). — Oel, in trockenem Zustande bei 150° beständig.

2-Methylthio-6-Oxypyrimidin $C_5H_6ON_2S = CH_3.S.C\langle{}^{NH.CO}_{N-CH}\rangle CH$. *B.* Man löst 7 g NaOH in 70 ccm Wasser, fügt 38 g Pseudomethylthioharnstoffhydrojodid (Hptw. Bd. I, S. 1318, Z. 16 v. u.) und 29 g Natrium-Formylessigester (Hptw. Bd. I, S. 584) hinzu, erwärmt nach 12-stdg. Stehen einige Minuten auf dem Wasserbade und säuert nach dem Abkühlen mit Essigsäure an (Wh., Merriam, *Am.* **29**, 483). — Prismen oder Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 198—199°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton. Giebt beim Kochen mit conc. Salzsäure Uracil (S. 550—551).

2-Aethylthio-6-Oxypyrimidin $C_6H_8ON_2S = C_2H_5.S.C_4H_3ON_2$. *B.* Analog der Methylverbindung (s. o.) (Wh., M., *Am.* **29**, 484). — Prismen oder Pyramiden (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in heissem Wasser, schwer in der Kälte. Giebt beim Kochen mit conc. Salzsäure Uracil (S. 550—551).

4) ***Methylenglyoxalin*** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:N}{CH:N}\rangle C:CH_2$. **Diketodiphenyl-Methylentetrahydroglyoxalin, Vinylidenoxanilid** $C_{16}H_{12}O_2N_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CO.N(C_6H_5)}{CO.N(C_6H_5)}\rangle C:CH_2$ *s. Spl. Bd. II, S. 208.*

2. *Basen $C_5H_6N_2$ (*S. 818—821*).

1) ***2-Aminopyridin*** $N\langle{}^{CH\,-\,-\,CH}_{C(NH_2):CH}\rangle CH$ (*S. 818*). *Darst.* Durch 5-stdg. Erhitzen von *α*-Chlorpyridin (S. 92) mit 3—4 Thln. frisch geschmolzenem Chlorzinkammoniak auf 220° (O. Fischer, *B.* **32**, 1301). Man löst 6 g Pikolinsäureamid (S. 108) in etwa 450 g einer kalten Bromlauge aus 9 g Brom, 35 g KOH und 500 g Wasser, erwärmt auf 70°, giebt vorsichtig noch soviel Bromlauge hinzu, bis deutliche Rothfärbung der Flüssigkeit eintritt, erhitzt weiter, bis beim Ansäuern einer Probe mit HCl keine Bromreaction mehr eintritt, sättigt die Flüssigkeit mit HCl, säuert mit Essigsäure an, entfernt die entstandenen Bromderivate durch Ausäthern, macht sodann wieder alkalisch, schüttelt wiederholt mit Aether aus und krystallisirt den Aetherrückstand aus warmem Ligroïn um (Camps, *Ar.* **240**, 347). — Besitzt eine cocaïnähnliche Wirkung. — Goldsalz. Grauatrothe Nadeln (aus starker Salzsäure). Schwer löslich. Schmelzp.: 231° (H. Meyer, *M.* **23**, 441).

***Trichloraminopyridin** $C_5H_3N_2Cl_3 = NC_5HCl_3.NH_2$ (*S. 818*). a) *3,5,6-Trichlor-2-Aminopyridin (*S. 818*). Durch Erhitzen mit $POCl_3 + PCl_5$ entsteht Tetrachlor-2-Aminopyridin (s. u.) (Sell, Dootson, *Soc.* **77**, 774).

b) 3,4,5-Trichlor-2-Aminopyridin (zur Constitution vgl.: S., D., *Soc.* **77**, 771). *B.* Neben anderen Verbindungen, wenn man Pyridin mit Salzsäuregas sättigt und in das entstandene Hydrochlorid einige Wochen bei 115—120° Chlor leitet (S., D., *Soc.* **75**, 982). Aus der Verbindung $C_{10}HON_2Cl_9$ (S. 94) beim Destilliren mit Natronlauge, sowie bei der Einwirkung von 80%iger Schwefelsäure (S., D., *Soc.* **79**, 903) — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 159—160°. Fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, löslich in den meisten Solventien. Durch Erhitzen mit PCl_5 entsteht Tetrachlor-2-Aminopyridin (s. u.) (S., D., *Soc.* **77**, 771). Durch Austausch der NH_2-Gruppe (über OH) gegen Cl entsteht 2,3,4,5-Tetrachlorpyridin (S. 93). — $(C_5H_3N_2Cl_3)_2PtH_2Cl_6$. Goldgelbe Nadeln.

Tetrachlor-2-Aminopyridin $C_5H_2N_2Cl_4 = NC_5Cl_4.NH_2$. *B.* Aus 3,4,5-Trichlor-2-Aminopyridin (s. o.) mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 bei 220—230°; auch aus Chlor-Aminoisonikotinsäure (S. 562) oder 6-Amino-2-Oxyisonikotinsäure (S. 563) und PCl_5 bei 220° (S., D., *Soc.* **77**, 235, 773). Aus 3,5,6-Trichlor-2-Aminopyridin (s. o.) durch Erhitzen mit $POCl_3 + PCl_5$ auf 220—225° (S., D.). Neben dem Tetrachlor-4-Aminopyridin (S. 554) aus Pentachlorpyridin (S. 93) + NH_3 (S., D., *Soc.* **73**, 781). — Nadeln. Schmelzp.: 174—175°. Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol, Wasser und Mineralsäuren.

Brom-2-Aminopyridin $C_5H_5N_2Br$. *B.* Als Nebenproduct bei der Darstellung des 2-Aminopyridins aus Pikolinsäureamid (vgl. S. 551) durch Bromlauge (CAMPS, *Ar.* **240**, 349). — Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 136—137°.

Dibrom-2-Aminopyridin $C_5H_4N_2Br_2$. *B.* Als Nebenproduct bei der Darstellung des 2-Aminopyridins aus Pikolinsäureamid (vgl. S. 551) durch Bromlauge (C., *Ar.* **240**, 349). — Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 137°.

2-Anilinopyridin $C_{11}H_{10}N_2 = NC_5H_4.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von α-Chlorpyridin (S. 92) mit Chlorzinkanilin auf 200° (O. FISCHER, *B.* **32**, 1302). Durch Erhitzen von α-Chlorpyridin mit o- oder p-Aminobenzoësäure (Spl. Bd. II, S. 779, 789) und etwas $ZnCl_2$ auf 180° (O. F., *B.* **35**, 3674). — Blättchen. Schmelzp.: 108°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Wasser und Ligroïn. Flüchtig mit Wasserdampf. Salpetersäure färbt die Lösung in conc. Schwefelsäure schwach gelb. — $(C_{11}H_{10}N_2)_2.H_2PtCl_6$. Röthliches krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 202°. — $C_{11}H_{10}N_2.HAuCl_4$. Röthliche Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 143°.

N-Nitrosoderivat $C_{11}H_9ON_3 = NC_5H_4.N(NO).C_6H_5$. Hellgelbe Prismen. Schmelzpunkt: 102°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, löslich in verdünnter Salzsäure (O. F., *B.* **32**, 1302). — Liess sich nicht in eine p-Nitrosobase umlagern.

2-Anilinopyridin-Chlormethylat $C_{12}H_{13}N_2Cl = NC_5H_4.NH.C_6H_5.CH_3Cl$. *B.* Durch Einwirkung von AgCl auf die wässerige Lösung des Jodmethylats (s. u.) (O. F., *B.* **32**, 1300). — Strahlige Krystalle. Schmelzp.: ca. 65°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_{12}H_{13}N_2Cl)_2PtCl_4$. Rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 214°. Schwer löslich in Wasser. — $C_{12}H_{13}N_2Cl.AuCl_3$. Gelbe Krystalle aus Alkohol. Wird von siedendem Wasser zersetzt.

Jodmethylat $C_{12}H_{13}N_2J = NC_5H_4.NH.C_6H_5.CH_3J$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Jodpyridinjodmethylat (S. 94) mit Anilin in verdünntem Alkohol auf 100° (O. F., *B.* **32**, 1300). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 176—179° (unter Zersetzung).

2-o-Anisidinopyridin $C_{12}H_{12}ON_2 = NC_5H_4.NH.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Aus α-Chlorpyridin (S. 92), o-Anisidin (Spl. Bd. II, S. 385) und $ZnCl_2$ bei 220—230° (O. F., *B.* **35**, 3675). — Tafeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 63—64°. Färbt sich mit conc. Schwefelsäure violett.

2-p-Anisidinopyridin $C_{12}H_{12}ON_2 = NC_5H_4.NH.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von 10 g α-Chlorpyridin (S. 92) mit 11 g p-Anisidin (Spl. Bd. II, S. 397) und 6 g $ZnCl_2$ auf 220—230° (O. F., *B.* **35**, 3674). — Blättchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 85°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, sehr wenig in Wasser. Lösung in conc. Schwefelsäure violett. Schmeckt bitter. — $(C_{12}H_{12}ON_2.HCl)_2PtCl_4$. Canariengelber krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 188°. — $C_{12}H_{12}ON_2.HAuCl_4$. Rothe Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 150°.

2-p-Phenetidinopyridin $C_{13}H_{14}ON_2 = NC_5H_4.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 94°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn. Färbt sich mit conc. Schwefelsäure violett (O. F., *B.* **35**, 3675).

2-α-Naphtylaminopyridin $C_{15}H_{12}N_2 = NC_5H_4.NH.C_{10}H_7$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von α-Chlorpyridin (S. 92) mit α-Naphtylamin und $ZnCl_2$ auf 200° (O. F., *B.* **35**, 3675). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 115°. Ziemlich löslich in Aether, Benzol und Alkohol, schwerer in Ligroïn, sehr wenig in Wasser. Die bläuliche Lösung in conc. Schwefelsäure wird bald schmutzig gelb, auf Zusatz von HNO_3 grün.

2-β-Naphtylaminopyridin $C_{15}H_{12}N_2 = NC_5H_4.NH.C_{10}H_7$. Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 133°. Lösung in conc. Schwefelsäure citronengelb, nach Zusatz von HNO_3 roth (O. F., *B.* **35**, 3675).

Pentenylen- und Pentadiënylen-Derivate des 2-Aminopyridins s. **Verbindungen** $C_{10}HN_2Cl_{11}$, $C_{10}HON_2Cl_9$ und $C_{10}HON_2Cl_7$, *S. 93—94.*

Phenylenbisaminopyridin, Dipyridylphenylendiamin $C_{16}H_{14}N_4 = C_6H_4(NH.C_5H_4N)_2$. a) Derivat des o-Phenylendiamins. *B.* Durch 5—6-stdg. Erhitzen von 1 Thl. o-Phenylendiamin mit 2 Thln. α-Chlorpyridin (S. 92) und 1 Thl. $ZnCl_2$ auf 200° (O. FISCHER, *B.* **35**, 3675). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 166—167°. Leicht löslich in Alkoholen und Benzol, schwer in Aether, sehr wenig in Ligroïn und Wasser. Oxydationsmittel färben die Lösung in conc. Schwefelsäure braunroth (HNO_3) oder violett ($HgCl_2$ u. s. w.). — $C_{16}H_{14}N_4.H_2PtCl_6$. Krystallinisches Pulver (aus verdünntem Alkohol).

Dinitrosoderivat $C_{16}H_{12}O_2N_6 = C_6H_4[N(NO).C_5H_4N]_2$. Hellgelbe Prismen. Schmelzpunkt: 155° (O. F., *B.* **35**, 3676).

b) Derivat des m-Phenylendiamins. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 160° (O. F., *B.* **35**, 3676).

c) Derivat des p-Phenylendiamins. *B.* Aus p-Phenylendiamin, α-Chlorpyridin (S. 92) und $ZnCl_2$ bei 200° (O. F., *B.* **35**, 3676). — Nädelchen. Schmelzp.: 200—201°.

Färbt sich leicht violett. Lösung in conc. Schwefelsäure bläulichgrün, auf Zusatz von HNO_3 blutroth. — $C_{16}H_{14}N_4.H_2PtCl_6$. Krystallinische Flocken aus Alkohol.

Acetyl-2-Aminopyridin $C_7H_8ON_2 = NC_5H_4.NH.CO.CH_3$. *B.* Aus 2 g Base und 2,5 g Essigsäureanhydrid (CAMPS, *Ar.* **240**, 349). — Prismen (aus benzolhaltigem Ligroïn). Schmelzp.: 71°. Leicht löslich in Wasser und den meisten übrigen Lösungsmitteln. Schmeckt bitter. Besitzt eine cocaïnähnliche Wirkung.

α-**Pyridylurethan** $C_8H_{10}O_2N_2 = NC_5H_4.NH.CO.O.C_2H_5$. *B.* Aus 3,8 g *α*-Aminopyridin und 2,7 g Chlorkohlensäureester in Gegenwart von Aether neben etwas Di-*α*-pyridylharnstoff (s. u.) (C., *Ar.* **240**, 350). — Blättchen aus Alkohol; Tafeln aus Aether. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 105°.

α-**Pyridylharnstoff** $C_6H_7ON_3 = NC_5H_4.NH.CO.NH_2$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von *α*-Aminopyridin mit Kaliumcyanat in conc. wässeriger Lösung (O. FISCHER, *B.* **32**, 1301). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 195°.

Di-*α*-pyridylharnstoff $C_{11}H_{10}ON_4 = (NC_5H_4.NH)_2CO$. *B.* Durch Zusammenschmelzen von 0,4 g *α*-Pyridylurethan (s. o.) mit 0,3 g *α*-Aminopyridin (C., *Ar.* **240**, 350). Als Nebenproduct bei der Darstellung von *α*-Pyridylurethan (C.). — Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 175°. Schwer löslich in heissem Wasser.

α-**Pyridylphenylharnstoff** $C_{12}H_{11}ON_3 = NC_5H_4.NH.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus *α*-Pyridylurethan (s. o.) und Anilin (C., *Ar.* **240**, 351). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 180°.

Dipyridylthioharnstoff $C_{11}H_{10}N_4S = (NC_5H_4.NH)_2CS$. *B.* Durch 10-stdg. Kochen gleicher Theile *α*-Aminopyridin, CS_2 und Alkohol am Rückflusskühler (C., *Ar.* **240**, 351; vgl. O. F., *B.* **32**, 1301). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 163°. Schwer löslich in Benzol, Aether u. s. w., sehr wenig in Wasser. Liefert beim Kochen mit conc. Salzsäure kein Senföl, sondern wird in H_2S, CO_2 und Aminopyridin gespalten.

ab-Pyridylphenylthioharnstoff $C_{12}H_{11}N_3S = NC_5H_4.NH.CS.NH.C_6H_5$ (*S. 818*). *B.* Durch Zusammenschmelzen von 1,4 g Phenylsenföl mit 0,9 g *α*-Aminopyridin (C., *Ar.* **240**, 351). — Schiefe vierseitige Täfelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 171°.

***Benzoyl-2-Aminopyridin** $C_{12}H_{10}ON_2 = NC_5H_4.NH.CO.C_6H_5$ (*S. 818*). *B.* Durch Zusammenschmelzen von Benzoësäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 725) mit der Base (CAMPS, *Ar.* **240**, 350).

2) ***3-Aminopyridin, β-Aminopyridin:*** (*S. 818—819*). *B.* Durch Destilliren seiner 4-Carbonsäure (S. 562) mit Kalk (GABRIEL, COLMAN, *B.* **35**, 2833). Durch Kochen von *β*-Pyridylurethan (s. u.) mit rauchender Salzsäure (CURTIUS, MOHR, *B.* **31**, 2494). Durch Erhitzen von Di-*β*-pyridylharnstoff (s. u.) mit rauchender Salzsäure auf 125° (C., M.). — *Darst.* Man erwärmt eine kalt bereitete Lösung von 6,1 g Nikotinsäureamid (S. 109) in einer Bromlauge aus 7,8 g Brom, 42 g KOH und 750 g Wasser auf 70°, bis alles Hypobromit verbraucht ist, sättigt mit KCl nach vorhergegangenem Ansäuern mit Essigsäure, filtrirt das als Nebenproduct entstandene Dibrom-3-Aminopyridin (S. 554) ab, macht wieder alkalisch, schüttelt wiederholt mit Aether aus und krystallisirt den Aetherrückstand aus Benzol + Ligroïn um (CAMPS, *Ar.* **240**, 354). — *$C_5H_6N_2.2HCl$. Schmelzpunkt: 173,5—174,5°. Lässt sich in normaler Weise diazotiren (M., *B.* **31**, 2495). — *$(C_5H_6N_2.HCl)_2PtCl_4$. *B.* Durch Fällen von salzsaurem Aminopyridin (s. o.) mit $PtCl_4$ in sehr verdünnter Salzsäure. Orangerothe Prismen oder Tafeln, die sich bei etwa 210° bräunen und bei 223° unter Aufschäumen schmelzen. Verliert an der Luft HCl. Geht beim Umkrystallisiren aus rauchender Salzsäure in das Salz $(C_5H_6N_2.2HCl)_2PtCl_4$ (schiefwinklige Tafeln, bei 239° unter Aufschäumen schmelzend) über.

Butadiënylen-Derivat *s.* **N-*β*-Pyridylpyrrol,** *Hptw. Bd. IV, S. 907.*

***Acetyl-3-Aminopyridin** $C_7H_8ON_2 = NC_5H_4.NH.CO.CH_3$ (*S. 818*). Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 133° (CAMPS, *Ar.* **240**, 355).

β-**Pyridylurethan** $C_8H_{10}O_2N_2 = NC_5H_4.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von Nikotinsäureazid (S. 109) mit Alkohol (CURTIUS, MOHR, *B.* **31**, 2494). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 86—87° (CU., M.); 90° (CAMPS, *Ar.* **240**, 355). Wasserhaltige, leicht verwitternde Nadeln (aus heissem Wasser). Schwer löslich in Wasser und kalter verdünnter Natronlauge, sonst leicht löslich. Liefert mit rauchender Salzsäure 3-Aminopyridin.

Di-*β*-pyridylharnstoff $C_{11}H_{10}ON_4 = CO(NH.C_5H_4N)_2$. *B.* Durch Erwärmen von Nikotinsäureazid (S. 109) mit Wasser (CU., M., *B.* **31**, 2494). — Nadeln aus Wasser; Prismen aus Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung bei 217° (CU., M.); 225° (CA., *Ar.* **240**, 356). Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 125° entsteht 3-Aminopyridin.

Dibrom-3-Aminopyridin $C_5H_4N_2Br_2$. *B.* Als Nebenproduct bei der Darstellung des β-Aminopyridins aus Nikotinsäureamid (vgl. S. 553) durch Bromlauge (CAMPS, *Ar.* **240**, 354). — Schwach röthlich gefarbte Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 148°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

4) ****4-Aminopyridin, γ-Aminopyridin*** $N\langle C_5H_4 \rangle \cdot NH_2$ (*S. 819—820*). *B.* Man erwärmt eine kalt bereitete Lösung von 7 g Isonikotinsäureamid (S. 110) in einer Bromlauge aus 9 g Brom, 50 g KOH und 400 g Wasser auf 70°, bis beim Ansäuern einer Probe mit verdünnter Salzsäure keine Bromreaction mehr eintritt, sättigt mit KCl nach vorausgegangenem Ansäuern mit Essigsäure, filtrirt das als Nebenproduct entstandene Dibrom-4-Aminopyridin (s. u.) ab, macht wieder alkalisch, äthert wiederholt aus und krystallisirt den Aetherrückstand aus Benzol um (CAMPS, *Ar.* **240**, 362). Durch Erhitzen von γ-Aminonikotinsäure (S. 562) auf ihren Schmelzpunkt (KIRPAL, *M.* **23**, 244). — Farblose Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 158° (C.); 154° (K.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Benzol und Aether, sehr wenig in Ligroin, löslich in heisser Natronlauge. Liefert bei der Einwirkung von CS_2 in Gegenwart von Alkohol nicht den Di-γ-pyridylthioharnstoff, sondern anscheinend ein Thiourethan (vgl. unten).

2,3,5-Trichlor-4-Aminopyridin $C_5H_3N_2Cl_3 = N\langle C_5HCl_3 \rangle \cdot NH_2$ (Cl, Cl, Cl am Ring). *B.* 2,3,4,5-Tetrachlorpyridin (S. 93) wird mit 16%igem alkoholischem Ammoniak 3 Stunden auf 130° bis 140° erhitzt (SELL, DOOTSON, *Soc.* 77, 3). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 153—153,5°. Löslich in heissem, unlöslich in kaltem Wasser. Sublimirt unzersetzt. Mit Dampf flüchtig. — Quecksilberchloriddoppelsalz. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 213—214°. — $(C_5H_3N_2Cl_3)_2H_2PtCl_6$. Dicke gelbe Nadeln.

***Tetrachlor-4-Aminopyridin** $C_5H_2N_2Cl_4 = NC_5Cl_4.NH_2$ (*S. 819*). *B.* 2,3,5-Trichlor-4-Aminopyridin (s. o.) wird mit einem Ueberschuss von Phosphorpentachlorid auf 220—230° erhitzt (4 Stunden) und in Wasser gegossen (S., D., *Soc.* 77, 4). Aus Pentachlorpyridin (S. 93) durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak (S., D., *Soc.* **73**, 781). — Farblose Schuppen oder Würfel. Schmelzp.: 214—215°. Schwer löslich in Aether, Benzol und heissem Alkohol, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien.

Dibrom-4-Aminopyridin $C_5H_4N_2Br_2$. *B.* Als Nebenproduct bei der Darstellung von 4-Aminopyridin aus Isonikotinsäureamid (vgl. oben) durch Bromlauge (CAMPS, *Ar.* **240**, 362). — Farblose Nadeln (aus Wasser oder Benzol). Schmelzp.: 167°.

4-Anilinopyridinchlormethylat $C_{12}H_{13}N_2Cl = C_6H_5.NH.C_5H_4N, CH_3Cl$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Chlorpyridinchlormethylat (S. 92) mit Anilin in conc. wässeriger Lösung (O. FISCHER, DEMELER, *B.* **32**, 1309). Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_{12}H_{13}N_2Cl)_2PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 197°. — $C_{12}H_{13}N_2Cl.AuCl_3$. Orangefarbene Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 133°.

Acetyl-4-Aminopyridin $C_7H_8ON_2 = NC_5H_4.NH.CO.CH_3$. Wasserhaltige Nadeln, welche bei 124° unter Aufschäumen schmelzen und ihr Krystallwasser bei 110° verlieren. Schmilzt wasserfrei bei 150° (CAMPS, *Ar.* **240**, 363).

γ-Pyridylurethan $C_8H_{10}O_2N_2 = NC_5H_4.NH.CO_2.C_2H_5$. Wasserhaltige, leicht verwitternde Nadeln aus heissem Wasser; wasserfreie Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 129° (wasserfrei). Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol und Aether, schwerer in Benzol, Ligroïn und Wasser (C., *Ar.* **240**, 364).

Di-γ-pyridylharnstoff $C_{11}H_{10}ON_4 = (NC_5H_4.NH)_2CO$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 208° (unter Aufschäumen) (C., *Ar.* **240**, 364).

γ-Pyridylthiourethan(?) $C_8H_{10}ON_2S = NC_5H_4.NH.CS.O.C_2H_5$. *B.* Durch 12-stdg. Kochen gleicher Theile 4-Aminopyridin, CS_2 und Alkohol am Rückflusskühler neben γ-pyridyldithiocarbaminsaurem γ-Aminopyridin (s. u.) (C., *Ar.* **240**, 365). — Wasserhaltige Nadeln vom Schmelzp.: 92—93° aus heissem Wasser; benzolhaltige Nadeln aus Benzol, die leicht unter Benzolverlust verwittern; aus verdünntem Alkohol Nadeln vom Schmelzp.: 110°.

γ-Pyridyldithiocarbaminsaures γ-Aminopyridin(?) $NC_5H_4.NH_2.HS.CS.NH.C_5H_4N$. *B.* Durch 12-stdg. Kochen gleicher Theile 4-Aminopyridin, CS_2 und Alkohol am Rückflusskühler, neben γ-Pyridylthiourethan(?) (s. o.) (C., *Ar.* **240**, 365). — Goldgelbe Krystalldrusen. Schmelzp.: 152° (unter Gasentwickelung). Löslich unter H_2S-Entwickelung in heissem Alkohol und heissem Wasser.

5) ***3-Methylpyridazin*** $CH_3.C \lessgtr \begin{smallmatrix} CH—CH \\ N—N \end{smallmatrix} \gtrdot CH$. *B.* Durch 1—1¼-stdg. Kochen von 10 g 3-Methyl-6-Chlorpyridazin (S. 555) mit 5 g rothem Phosphor und 50 ccm Jodwasserstoff-

säure (Kp: 127°) (POPPENBERG, *B.* **34**, 3265). — Oel. $Kp_{763,5}$: 214,5° (corr.). Leicht löslich. Mit Wasser mischbar. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. D_{16}^{36}: 1,0486. Bräunt sich bald. Condensirt sich mit Phtalsäureanhydrid zu einem Phtalon (Spl. zu Bd. IV, S. 997). — Pikrat $C_5H_6N_2.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 143—144°.

3-Methyl-6-Chlorpyridazin $C_5H_5N_2Cl = CH_3.C{<}\substack{CH:CH\\N——N}{>}CCl$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Erwärmen von 20 g 3-Methylpyridazon (s. u.) mit 60 ccm $POCl_3$ (POPPENBERG, *B.* **34**, 3265). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 59°. Nicht unzersetzt destillirbar. Leicht löslich.

3-Methylpyridazon(6) $C_5H_6ON_2 = CH_3.C{<}\substack{CH:CH\\N-NH}{>}CO$. *B.* Durch Zutropfen von Brom zu einer Lösung von 37 g 3-Methylpyridazinon(6) (S. 340) in 100 ccm warmem Eisessig (POPPENBERG, *B.* **34**, 3263). — Rechtwinklige Prismen (aus SO_2-haltigem Wasser). Schmelzp.: 143°. Kp: ca. 288°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Alkalien und verdünnten Säuren, etwas schwerer in Aether und Benzol.

N-Methylderivat, 1,3-Dimethylpyridazon $C_6H_8ON_2 = CH_3.C{<}\substack{CH{=}CH\\N.N(CH_3)}{>}CO$. *B.* Durch Methyliren von 3-Methylpyridazon (s. o.) (P., *B.* **34**, 3264). — Blättchen. Schmelzp.: 38—39°. Kp: ca. 224°. Sehr leicht löslich, ausser in Aether und Ligroïn, unlöslich in Säuren.

O-Methylderivat, 3-Methyl-6-Methoxypyridazin $C_6H_8ON_2 = CH_3.C{<}\substack{CH:CH\\N——N}{>}C.O.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von Natriummethylatlösung auf 3-Methyl-6-Chlorpyridazin (s. o.) (P., *B.* **34**, 3265). — Flüssig. Kp: 212—215°.

3-Methyl-1-Aethylpyridazon $C_7H_{10}ON_2 = (CH_3)(C_2H_5)C_4H_2ON_2$. *B.* Durch Aethyliren von 3-Methylpyridazon (s. o.) (P., *B.* **34**, 3264). — Flüssig. Kp: ca. 229—231°.

3-Methyl-6-Aethoxypyridazin $C_7H_{10}ON_2 = (CH_3)(C_2H_5O)C_4H_2N_2$. Flüssig. Kp: ca. 229—231° (P., *B.* **34**, 3265).

3-Methyl-1-Phenylpyridazon $CH_3.C{<}\substack{CH\text{—}CH\\N.N(C_6H_5)}{>}CO$ *und Derivate s. Hptw. Bd. IV, S. 820—821.*

6) ***4-Methylpyridazin*** $CH_3.C{<}\substack{CH{=}N\\CH.CH}{>}N$. **2-Phenyl-4-Methylpyridazon(3)** $C_{11}H_{10}ON_2 = CH_3.C{<}\substack{CO.N(C_6H_5)\\CH——CH}{>}N$. *B.* Aus Methylphenylpyridazoncarbonsäure (S. 528) durch Erhitzen auf 220—240° (WOLFF, *A.* **317**, 14). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 89—90°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Natronlauge.

7) ***4-Methylpyrimidin*** $HC{<}\substack{N.C.CH_3\\N:CH}{>}CH$. *B.* Durch Kochen von 4-Methyl-2,6-Dichlorpyrimidin (s. u.) mit Zinkstaub und Wasser (GABRIEL, COLMAN, *B.* **32**, 1534). — Oel von narkotischem Geruch. $Kp_{763,5}$: 141,5—142° (corr.). $D_{15,9}^{16}$: 1,031. Mit Wasser mischbar. Wird von $KMnO_4$ zu Pyrimidincarbonsäure(4) (S. 562) oxydirt. Bei der Einwirkung von conc. Salpetersäure entsteht 4,4-Dipyrimidylglyoximhyperoxyd (S. 565) (G., C., *B.* **35**, 1570). Wird von Natrium + Alkohol zu 1,3-Diaminobutan aufgespalten (BYK, *B.* **36**, 1923). — $C_5H_6N_2.2HgCl_2$. Nadeln. Schmelzp.: 198°. — $C_5H_6N_2.AuCl_3$. Nädelchen. Schmelzpunkt: ca. 115° (unter Dunkelrothfärbung). — Pikrat $C_5H_6N_2.C_6H_3O_7N_3$. Rhombische Plättchen oder flache Nadeln. Schmelzp.: 131—134°. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

4-Methyl-6-Chlorpyrimidin $C_5H_5N_2Cl = CH{<}\substack{N.C(CH_3)\\N\quad CCl}{>}CH$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Erwärmen von 4-Methyl-6-Oxypyrimidin-Jodhydrat (S. 556) mit $POCl_3$ (GABRIEL, COLMAN, *B.* **32**, 2931). — Krystallmasse. Schmelzp.: 38—39,5°. Kp_{756}: 173—174°. Verflüchtigt sich allmählich an der Luft. Riecht stechend. Leicht löslich in Säuren.

4-Methyl-2,6-Dichlorpyrimidin $C_5H_4N_2Cl_2 = CH_3.C_4HCl_2N_2$. *B.* Durch Kochen von Methyluracil (vgl. S. 556) mit $POCl_3$ (G., C., *B.* **32**, 1533). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 46—47°. Kp: 219°. Schwer löslich in heissem Wasser, sonst leicht löslich. Flüchtig mit Wasserdampf. Riecht acetamidähnlich. Die Reduction mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rothem Phosphor ergiebt das Jodhydrat des 4-Methyl-6-Oxypyrimidins (S. 556), während mit rauchender Säure jodwasserstoffsaures 4-Methyl-6-Jodpyrimidin und beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser 4-Methylpyrimidin entsteht (vgl. G., C., *B.* **32**, 2930). Die beiden Cl-Atome können leicht gegen OCH_3 oder SH ausgetauscht werden. Ammoniak erzeugt bei 100° ein Gemisch von 4-Methyl-6-Amino-2-Chlorpyrimidin, 4-Methyl-2-Amino-6-Chlorpyrimidin (Spl. zu Bd. IV, S. 1121) und 4-Methyl-2,6-Diaminopyrimidin (Spl. zu Bd. IV, S. 1242) (G., C., *B.* **34**, 1253)

Pentachlor-4-Methylpyrimidin $C_5HN_2Cl_5$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in auf 130—145° erhitztes 4-Methyl-2,6-Dichlorpyrimidin (s. o.), neben anderen Producten (G., C., *B.* **35**, 1569). — Oktaëderähnliche Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 82—83°. Kp: 264—266°. Leicht löslich in heissem Alkohol, kaum löslich in heissem Wasser. Mit Wasserdampf flüchtig unter Verbreitung eines chlorpikrinähnlichen Geruches.

4-Methyl-6-Jodpyrimidin $C_5H_5N_2J = CH_3.C_4H_2JN_2$. *B.* Durch 5-stdg. Schütteln von 4-Methyl-2,6-Dichlorpyrimidin (S. 555) mit rauchender Jodwasserstoffsäure (Gabriel, Colman, *B.* **32**, 1534, 2934). — Krystalle. Schmelzp.: ca. 20°. Riecht stechend. — $C_5H_5N_2J.HJ$. Citronengelbe Prismen. — Pikrat $C_5H_5N_2J.C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Rhomben. Schmelzp.: 120—121°.

4-Methyl-5-Nitro-2,6-Dichlorpyrimidin $C_5H_3O_2N_3Cl_2 = CCl\left<\begin{matrix}N.C(CH_3)\\N\quad\;\; CCl\end{matrix}\right>C.NO_2$. *B.* Aus Nitromethyluracil (Spl. Bd. I, S. 755) und $POCl_3$ bei 150—160°; Ausbeute: 60% (Gabriel, Colman, *B.* **34**, 1242). — Säulen aus Ligroïn. Schmelzp.: 53—54,5°. Kp: 240°. Leicht löslich in Aether. Greift die Augenschleimhäute heftig an. Tauscht in der Kälte ein, in der Wärme beide Chloratome gegen Amidreste aus.

4-Methyl-6-Oxypyrimidin $C_5H_6ON_2 = CH\left<\begin{matrix}N.C(CH_3)\\N:C(OH)\end{matrix}\right>CH$. *B.* Durch Kochen von 4-Methyl-2,6-Dichlorpyrimidin (S. 555) mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rothem Phosphor (Gabriel, Colman, *B.* **32**, 1533, 2930). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 149° bis 150°. Leicht löslich in Wasser, warmem Aether und Alkohol. — $C_5H_6ON_2.HJ$. Gelbliche Rhomben, die von 150° an sintern und bei 185—187° unter Dunkelrothfärbung schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser.

4-Methyl-2,6-Dioxypyrimidin, Methyluracil $CO\left<\begin{matrix}NH.C(CH_3)\\NH—CO\end{matrix}\right>CH$ *und Derivate s. Hptw. Bd. I, S. 1349 ff. und Spl. Bd. I, S. 755.*

4-Methyl-2,6-Dimethoxypyrimidin $C_7H_{10}O_2N_2 = CH_3.O.C\left<\begin{matrix}N—C(CH_3)\\N:C(O.CH_3)\end{matrix}\right>CH$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Methyl-2,6-Dichlorpyrimidin (S. 555) mit Natriummethylatlösung (G., C., *B.* **32**, 2921). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 69—70°. Kp_{763}: 213°.

4-Methyl-6-Sulfhydrylpyrimidin $C_5H_6N_2S = HC\left<\begin{matrix}N.C(CH_3)\\N:C(SH)\end{matrix}\right>CH$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Methyl-6-Chlorpyrimidin (S. 555) mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf 100° (Gabriel, Colman, *B.* **32**, 2932). — Gelbliche Nadeln oder rhombische Blättchen (aus viel Wasser), die um 190° sintern und bei etwa 255° aufschäumen.

4-Methylpyrimidyl-6-Disulfid $C_{10}H_{10}N_4S_2 = [CH_3.C_4H_2N_2.S—]_2$. *B.* Durch Oxydation von 4-Methyl-6-Sulfhydrylpyrimidin (s. o.). mit Jod-Jodkaliumlösung (G., C., *B.* **32**, 2933). — Krystallinische Körner aus Ligroïn, die bei 100° erweichen und bei 105° bis 107° schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$.

4-Methyl-6-Oxy-2-Sulfhydrylpyrimidin $HS.C\left<\begin{matrix}NH.C(CH_3)\\N——CO\end{matrix}\right>CH$ *und Derivate s.* **Thiomethyluracil** *und Derivate Hptw. Bd. I, S. 1354—1355 und Spl. Bd. I, S. 756.*

4-Methyl-2,6-Disulfhydrylpyrimidin $C_5H_6N_2S_2 = HS.C\left<\begin{matrix}N.C(CH_3)\\N:C(SH)\end{matrix}\right>CH$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 4-Methyl-2,6-Dichlorpyrimidin (S. 555) mit alkoholischer KSH-Lösung auf 100° (G., C., *B.* **32**, 2922). — Nädelchen, die sich beim Erhitzen bräunen, ohne bis 280° zu schmelzen. Sehr wenig löslich.

8) ***5-Methylpyrimidin*** $HC\left<\begin{matrix}N:CH\\N.CH\end{matrix}\right>C.CH_3$. **5-Methyl-2,4-Dioxypyrimidin** $CO\left<\begin{matrix}NH.CO\\NH.CH\end{matrix}\right>C.CH_3$ *s.* **Thymin**, *Hptw. Bd. IV, S. 1623 u. Spl. dazu.*

5-Methyl-2-Methylthio-6-Oxyprimidin $C_6H_8ON_2S = CH_3.S.C\left<\begin{matrix}NH.CO\\N—CH\end{matrix}\right>C.CH_3$. *B.* Aus Methylpseudothioharnstoff-Hydrojodid (Hptw. Bd. I, S. 1318, Z. 16 v. u.) und Natrium-Formylpropionsäureester (vgl. Hptw. Bd. I, S. 597, Z. 10 v. u.) (Wheeler, Merriam, *Am.* **29**, 487). — Platten (aus Wasser). Schmelzp.: 233°. Giebt beim Kochen mit conc. Salzsäure Thymin (Hptw. Bd. IV, S. 1623).

* ***Verbindungen*** $C_5H_6ON_2$ (*S. 820—821*). b) *Furfuramidin (*S. 821*). **Derivate** *s. auch Hptw. Bd. IV, S. 830, Z. 2 v. u. und S. 945, Z. 18 v. u.*

S. 821, Z. 24 v. u. Die Formeln müssen lauten: $C_{10}H_{14}N_2S = C_6H_5.N:C\left<\begin{matrix}N(C_6H_5).C.CH_3\\S——CH\end{matrix}\right.$.

3. *Basen $C_6H_8N_2$ (*S. 821–823*).

1) ***2,5-Dimethylpyrazin*** $N\left\langle\begin{smallmatrix}C(CH_3).CH\\ CH:C(CH_3)\end{smallmatrix}\right\rangle N$ (*S. 821–822*). *B.* {.... (Gabriel, Pinkus, ...}; D.R.P. 76086; *B.* **27** Ref., 928). {Entsteht, neben verschiedenen Pyridinbasen .... (Étard, ...}; vgl. Bayer & Co., D.R.P. 73704, 75298; *Frdl.* III, 955, 956). — Kryoskopisches Verhalten: Padoa, *R. A. L.* [5] **12** I, 392. Absorptionsspectrum: Hartley, Dobbie, *Soc.* **77**, 846. Liefert bei der Reduction mit Natrium in Alkohol als Hauptproduct α-, daneben geringe Mengen von β-2,5-Dimethylpiperazin (Hptw. Bd. IV, S. 482–483 und Spl. Bd. IV, S. 298) (Stoehr, *J. pr.* [2] **55**, 51).

5) ***2,3-Dimethylpyrazin*** $N\left\langle\begin{smallmatrix}C(CH_3).C(CH_3)\\ CH\text{———}CH\end{smallmatrix}\right\rangle N$. — $(C_6H_8N_2.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Monoklin (Fock, *Z. Kr.* **33**, 487).

6) ***2,4-Dimethylpyrimidin*** $H_3C.C\left\langle\begin{smallmatrix}N.C(CH_3)\\ N\quad CH\end{smallmatrix}\right\rangle CH$. *B.* Durch Kochen von 20 g 2,4-Dimethyl-6-Chlorpyrimidin (s. u.) mit 100 g Zinkstaub und 1000 ccm Wasser (K. Jul. Schmidt, *B.* **35**, 1577). — Kp: 146°. Erstarrt noch nicht bei –7°. $D_{16}^{15,9}$: 1,168. Mischbar mit Wasser. Riecht acetamidähnlich. Bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure entsteht Bis-2(4)-methylpyrimidyl-4(2)-glyoximsuperoxyd (S. 565) (Gabriel, Colman, *B.* **35**, 1578).

2,4-Dimethyl-6-Chlorpyrimidin $C_6H_7N_2Cl = (CH_3)_2C_4HN_2Cl$. *B.* Durch Kochen von 30 g 2,4-Dimethyl-6-Oxypyrimidin (Hptw. Bd. IV, S. 823. Z. 1 v. o.) mit 75 ccm $POCl_3$ (K. J. Schmidt, *B.* **35**, 1576). — Oel, das bei +7° erstarrt. Kp: 182°. Riecht acetamidähnlich.

2,4-Dimethyl-6-Oxypyrimidin $H_3C.C\left\langle\begin{smallmatrix}N.C(CH_3)\\ N:C(OH)\end{smallmatrix}\right\rangle CH$ und Derivate *s. Hptw. Bd. IV, S. 823, Z. 1 v. o.*

2,4-Dimethyl-6-Sulfhydrylpyrimidin $C_6H_8N_2S = H_3C.C\left\langle\begin{smallmatrix}N.C(CH_3)\\ N:C(SH)\end{smallmatrix}\right\rangle CH$. *B.* Durch Erhitzen von 3 g 2,4-Dimethyl-6-Chlorpyrimidin (s. o.) mit 18 ccm 10%iger alkoholischer KSH-Lösung auf 100° (K. J. Sch., *B.* **35**, 1578). — Gelbliche Säulchen aus Wasser, die sich bei 225° bräunen und bei 230° schmelzen.

Disulfid $C_{12}H_{14}N_4S_2 = [(CH_3)_2C_4HN_2.S-]_2$. *B.* Durch Einwirkung von Jod-Jodkalium auf 2,4-Dimethyl-6-Sulfhydrylpyrimidin (s. o.) in alkalischer Lösung (K. J. Sch., *B.* **35**, 1578). — Nädelchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 99°. Leicht löslich in Säuren. — Chlorhydrat. Gelbe Nadeln.

7) ***4,5-Dimethylpyrimidin*** $\begin{smallmatrix}N\text{——}CH\quad N\\ CH.C(CH_3):C.CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Kochen des 2,6-Dichlorderivats (s. u.) mit Zinkstaub und Wasser (Schlenker, *B.* **34**, 2814). — Nadeln. Schmelzp.: +8°. Kp: 176,5–177° (corr.). Riecht chinolinartig. Mischbar mit Wasser. Beim Kochen mit Permanganat entsteht Methylpyrimidincarbonsäure (S. 563) — $C_6H_8N_2 + 2HgCl_2$. Nadeln. Schmelzp.: 207°. Löslich in heissem Wasser. — $2C_6H_8N_2 + PtCl_4$. Krystalle. Schmelzp.: 242–243° (unter Zersetzung). — $C_6H_8N_2.AuCl_3$. Nadeln. Schmelzpunkt: 120° (unter Zersetzung).

4,5-Dimethyl-6-Chlorpyrimidin $C_6H_7N_2Cl = \begin{smallmatrix}N\text{——}CH\quad N\\ CCl.C(CH_3):C.CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Erhitzen des Jodhydrats des 4,5-Dimethyl-6-Oxypyrimidins (s. u.) mit $POCl_3$ (Schlenker, *B.* **34**, 2824). – Stäbchen. Schmelzp.: 51°. Kp: 203°. Verflüchtigt sich beim Liegen an der Luft. Leicht löslich. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 150° entsteht 4,5-Dimethyl-6-Aminopyrimidin (Spl. zu Bd. IV, S. 1128).

4,5-Dimethyl-2,6-Dichlorpyrimidin $C_6H_6N_2Cl_2 = (CH_3)_2C_4Cl_2N_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4,5-Dimethyluracil (s. u.) mit $POCl_3$ bis zum Eintritt der Lösung (Sch., *B.* **34**, 2813). — Schmelzp.: 70–71°. Kp: 249–250°. Flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich. Beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser entsteht 4,5-Dimethylpyrimidin.

4,5-Dimethyl-6-Oxypyrimidin $C_6H_8ON_2 = \begin{smallmatrix}N\text{——}CH{=}N\\ HO.C.C(CH_3):C.CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Kochen von 4,5-Dimethyl-2,6-Dichlorpyrimidin (s. o.) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (Sch., *B.* **34**, 2822). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 204°. Unzersetzt destillirbar. Leicht löslich. — $C_6H_8ON_2.HJ$. Gelbliche Prismen.

4,5-Dimethyl-2,6-Dioxypyrimidin, 4,5-Dimethyluracil $C_6H_8O_2N_2 = \begin{smallmatrix}NH-CO-NH\\ CO.C(CH_3):C.CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Man erhitzt 10 g Iminodimethyluracil (Hptw. Bd. I, S. 1355) mit

40 ccm rauchender Salzsäure im Rohr [illegible] auf [illegible] (Sch., B. 34, [illegible]). Durch Kochen von Dimethyl[illegible]-Aethylthiopyrimidin (s. u.) mit Salzsäure (Wheeler, Merriam, Am. 29, 4[illegible]). — [illegible] aus Wasser. Schmelzp.: 290° (Sch.); 2[illegible]° (unter theilweiser Zersetzung) (Wh., M.). Leicht löslich in Aceton, heissem Alkohol und heissem Wasser, fast unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. Löslich in Alkalien und Säuren. Beim Erhitzen mit $POCl_3$ entsteht 4,5-Dimethyl-2,6-Dichlorpyrimidin (S. 557).

4,5-Dimethyl-2,6-Dimethoxypyrimidin $C_8H_{12}O_2N_2$ = $\begin{matrix} N\cdot C(OCH_3)\cdot N \\ CH_3O\cdot C{-}C(CH_3){:}C.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei [illegible]-stdg. Kochen von 3,[illegible] g 4,5-Dimethyl-2,6-Dichlorpyrimidin (S. 557) mit einer Lösung von [illegible] g Natrium in [illegible] ccm Methylalkohol (Sch., B. 34, 28[illegible]). — Nadeln. Schmelzp.: 39–40°. Kp: 22[illegible]°. Flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich.

4,5-Dimethyl-6-Sulfhydrylpyrimidin $C_6H_8N_2S$ = $\begin{matrix} N{-}CH{=}N \\ HS.C.C(CH_3){:}C.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus 4,5-Dimethyl-6-Chlorpyrimidin (S. 557) und alkoholischer KSH-Lösung bei 100° (Sch., B. 34, 28[illegible]). — Krystalle aus Wasser. Erweicht oberhalb 200°. Schmilz von 240° bis 265°. Schwer löslich in Aether und Ligroin, sonst leicht löslich. Löslich in Säuren und Alkalien.

4,5-Dimethyl-6-Oxy-2-Aethylthiopyrimidin $C_8H_{12}ON_2S$ = $\begin{matrix} HN.C(SC_2H_5){:}N \\ CO{-}C(CH_3){:}C.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus Aethylpseudothioharnstoffhydrobromid (Hptw. Bd. I, S. 13[illegible]; Z. [illegible]) und Methylacetessigsäureäthylester (Spl. Bd. I, S. 34[illegible]); daneben entsteht eine krystallinische, bei ca. 2[illegible]° sich zersetzende Verbindung $CH_3.CO.CH(CH_3).CO.NH.CN$ (?) (Wh., M., Am. 29, 4[illegible]). — Prismen aus Alkohol + Aether. Schmelzp.: 1[illegible]° (unter [illegible]).

4,5-Dimethyl-2,6-Disulfhydrylpyrimidin $C_6H_8N_2S_2$ = $\begin{matrix} N.C(SH){:}N \\ HS.C.C(CH_3){:}C.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus 4,5-Dimethyl-2,6-Dichlorpyrimidin (S. 557) und alkoholischer KSH-Lösung bei 100° (Sch., B. 34, 28[illegible]). — Gelbliche Stäbchen. Bräunt sich oberhalb [illegible]°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Aceton, sonst schwer löslich. Leicht löslich in Alkalien, unlöslich in Säuren.

5) *4,6-Dimethylpyrimidin* $HC{<}{\begin{matrix}N.C(CH_3)\\N.C(CH_3)\end{matrix}}{>}CH$. *B.* Durch Destilliren von 4,6-Dimethylpyrimidincarbonsäure-2 (S. [illegible]) (Gabriel, Colman, B. 32, 15[illegible]). Durch Reduction von 4,6-Dimethylchlorpyrimidin (s. u.) mit Zinkstaub und Wasser (Angerstein, B. 34, 3[illegible]). — Strahlige Masse. Schmelzp.: ca. 2[illegible]°. $Kp_{[illegible]}$: 15[illegible]° (corr.). Mischbar mit Wasser. Beim Kochen mit Permanganat entsteht 4-Methylpyrimidincarbonsäure-6 (S. 563) bzw. Pyrimidindicarbonsäure-4,6 (S. 5[illegible]4). — $C_6H_8N_2.2HgCl_2$. Weisse Fällung. — $(C_6H_8N_2.HCl)_2PtCl_4$. Orangegelbe Rhomben. Schmelzp.: [illegible]–[illegible]4°. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat. Blättchen. Schmelzp.: 142–143°. Ziemlich schwer löslich.

4,6-Dimethyl-2-Chlorpyrimidin $C_6H_7N_2Cl$ = $ClC{<}{\begin{matrix}N.C(CH_3)\\N.C(CH_3)\end{matrix}}{>}CH$. *B.* Durch 7-stdg. Kochen des Chlorhydrats des Acetylacetonharnstoffs (Spl. Bd. I, S. 73[illegible]–737) mit Phosphoroxychlorid (Angerstein, B. 34, 3[illegible]). — Krystalle. Schmelzp.: 3[illegible]°. $Kp_{[illegible]}$: 223,1° (corr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Verflüchtigt sich langsam an der Luft. Giebt mit $HgCl_2$ in wässeriger oder alkoholischer Lösung eine Fällung. Beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser entsteht 4,6-Dimethylpyrimidin.

4,6-Dimethyl-2-Oxypyrimidin $HO.C{<}{\begin{matrix}N.C(CH_3)\\N.C(CH_3)\end{matrix}}{>}CH$ s. **Acetylacetonharnstoff**, *Spl. Bd. I, S. 73[illegible]–737.*

4,6-Dimethyl-2-Methoxypyrimidin $C_7H_{10}ON_2$ = $C(OCH_3){<}{\begin{matrix}N.C(CH_3)\\N.C(CH_3)\end{matrix}}{>}CH$. *B.* Aus 4,6-Dimethylchlorpyrimidin (s. o.) und Natriummethylat in alkoholischer Lösung (A., B. 34, 3[illegible]). — Prismen. Schmelzp.: [illegible]–38°. $Kp_{[illegible]}$: 20[illegible]–209° (corr.). Ziemlich löslich in Alkohol, Aether und Wasser. Zeigt [illegible]artigen Geruch. — $C_7H_{10}ON_2.HCl$ + $C_7H_{10}ON_2.HgCl_2$(?). Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

4,6-Dimethyl-2-Aethoxypyrimidin $C_8H_{12}ON_2$ = $N_2C_4H(CH_3)_2(O.C_2H_5)$. *B.* Analog der Methoxyverbindung (s. o.) (A., B. 34, 3[illegible]). — Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. $Kp_{[illegible]}$: 220,1° (corr.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Wasser. Liefert bei der Einwirkung von Bromwasser 4,6-Dimethyl-2-Aethoxy-5-Brompyrimidin (S. 559). — $C_8H_{12}ON_2.HCl$. Leicht löslich in Wasser. — $C_8H_{12}ON_2.HgCl_2$(?). Nadeln.

4,6-Dimethyl-2-Phenoxypyrimidin $C_{12}H_{12}ON_2$ = $N_2C_4H(CH_3)_2(O.C_6H_5)$. *B.* Aus Dimethylchlorpyrimidin (s. o.) und Natriumphenolat in alkoholischer Lösung (A., B. 34, 3[illegible]). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 51°. Kp: 305–312°. Leicht löslich in Alkohol

und Aether, sehr wenig in Wasser. — $C_{12}H_{11}ON_3.HCl$. Löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{12}H_{11}ON_3(HgCl_2)_2$. Weisse Nadeln aus Alkohol.

4,6-Dimethyl-2-Aethoxy-5-Brompyrimidin $C_8H_{11}ON_2Br$ = $C(O.C_2H_5)<\begin{matrix}N:C(CH_3)\\N.C(CH_3)\end{matrix}>CBr$. *B.* Aus Dimethyl-Aethoxypyrimidin (S. 558) und Brom in wässeriger Lösung (A., *B.* **34**, 3960). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 40—41°. Kp: 254° (corr.). — $C_8H_{11}ON_2Br.HgCl_2$. Weisse Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol.

4,6-Dimethyl-2-Sulfhydrylpyrimidin $C_6H_8N_2S = C(SH)<\begin{matrix}N:C(CH_3)\\N.C(CH_3)\end{matrix}>CH$. *B.* Aus 4,6-Dimethyl-2-Chlorpyrimidin (S. 558) und Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung bei 100° (A., *B.* **34**, 3962). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 198°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Alkalien, unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform und CS_2. Besitzt brennenden Geschmack. Sublimat erzeugt in der alkoholischen Lösung eine weisse, Bleiacetat eine hellgelbe krystallinische Fällung. Alkoholische Jodlösung erzeugt das Disulfid (s. u.).

Disulfid $C_{12}H_{14}N_4S_2 = [NC_4H(CH_3)_2S—]_2$. *B.* Aus 4,6-Dimethyl-2-Sulfhydrylpyrimidin (s. o.) durch Jodtinctur in alkoholischer Lösung (A., *B.* **34**, 3963). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 162—163°. Leicht löslich in Säuren, Alkohol und CS_2, unlöslich in Alkalien.

9) ***3,6-Dimethylpyridazin*** $H_3C.C\begin{matrix}N—N\\ \\CH—CH\end{matrix}C.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des Dimethyl-4,5-Dihydropyridazindicarbonsäure(4,5)-Diäthylesters (S. 358) mit Baryumhydroxyd in wässeriger Lösung und Oxydation der erhaltenen Rohbase mit Wasserstoffsuperoxyd in der Wärme (PAAL, UBBER, *B.* **36**, 503). — Krystalle. Schmelzp.: 24—33° (im zugeschmolzenen Röhrchen). Kp: 210—216°. Sehr hygroskopisch, an der Luft zerfliesslich. — Chlorhydrat. Hygroskopische Nadeln. — Anomales Goldsalz $(C_6H_8N_2.HCl)_2AuCl_3$. Durch Zusatz von $AuCl_3$ zur absoluten alkoholischen Lösung des Chlorhydrats. Nadeln und Blättchen. Schmelzp.: 110—112°. Wird durch Wasser in salzsaures Dimethylpyridazin und normales Goldsalz $C_6H_8N_2.HAuCl_4$ (Schmelzp.: 175°) zerlegt, welches auch aus dem Chlorhydrat und $AuCl_3$ in wässeriger Lösung entsteht; letzteres geht in absoluter alkoholischer Lösung wieder in das anomale Salz über.

10) ***3,4-Trimethylenpyrazol*** $\begin{matrix}CH_2.CH_2.C:N.N\\CH_2 — CH—CH\end{matrix}$. **3,4-Trimethylenpyrazolon** $C_6H_8ON_2 = \begin{matrix}CH_2.CH_2.C.NH.NH\\CH_2——C——CO\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}CH_2.CH_2.C:N.NH\\CH_2——CH—CO\end{matrix}$. *B.* Aus Cyclopentanon(2)-Carbonsäure(1)-Aethylester (Spl. Bd. 1, S. 257) und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung bei längerem Erwärmen (DIECKMANN, *A.* **317**, 60). — Blättchen (aus viel heissem Alkohol). Schmelzp.: 270—275° (unscharf).

11) ***Methyl-Aminopyridine*** $NC_5H_3(CH_3)(NH_2)$. **Derivate** *s. Hptw. Bd. IV, S. 822, Z. 11 v. u. und S. 823, Z. 22 v. u.*

* ***Verbindungen*** $C_6H_8ON_2$ (*S. 822—823*).

S. 822, Z. 14 v. u. statt: „3-Methyl-4-Trimethylenopyrazolon" *lies:* „3-Methyl-4-Aethylenpyrazolon".

d) *4-Isopropylen-3,5-Pyrazoldion $NH<\begin{matrix}NH.CO\\CO.C:C(CH_3)_2\end{matrix}$ (*S. 823*). **Phenylderivat** $C_{12}H_{12}O_2N_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 702, Z. 18 v. u.*

S. 823, Z. 13 v. u. statt: „$C_{18}H_{17}N_2O_2$" *lies:* „$C_{18}H_{14}N_2O_2$".

4. *Basen $C_7H_{10}N_2$ (*S. 823—826*).

1) ****4-Amino-2,6-Dimethylpyridin*** $H_2N.C<\begin{matrix}CH:C(CH_3)\\CH.C.CH_3\end{matrix}>N$ (*S. 823, Z. 10 v. u. bis S. 824*). *4-Anilino-2,6-Dimethylpyridin $C_{13}H_{14}N_2 = (CH_3)_2C_5H_2N(NH.C_6H_5)$ (*S. 824, Z. 24 v. u.*) *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen gleicher Mengen 2,6-Dimethyl-4-Chlorpyridinsäure(3)-Aethylester (S. 118) und Anilin auf 180° (MICHAELIS, HANISCH, *B.* **35**, 3158). — Schmelzp.: 150°. *Kp: 335—338°.*

2) ****4-Methyl-2-Aethylpyrimidin*** (*S. 824*). **4-Methyl-2-Aethyl-6-Oxypyrimidin** und Derivate *s. Hptw. Bd IV, S. 825, Z. 15—28 v. o.*

5) ***4-Methyl-5-Aethylpyrimidin*** $HC<\begin{smallmatrix}N.C(CH_3)\\N \qquad CH\end{smallmatrix}>C.C_2H_5$. *B.* Durch 4-stdg. Kochen von 40 g 4-Methyl-5-Aethyl-2,6-Dichlorpyrimidin (s. u.) mit 200 g Zinkstaub und 4 L. Wasser und 3-stdg. Kochen des über das $HgCl_2$-Doppelsalz gereinigten, noch etwas Halogen enthaltenden Rohproducts mit 10%iger Natronlauge (Byk, *B.* **36**, 1917). — Chinolinartig riechendes Oel. Kp_{758}: 193,5°. Mischbar mit Wasser. — $C_7H_{10}N_2.2HgCl_2$. Nädelchen. Schmelzp.: 155° (unter Braunfärbung). — $(C_7H_{10}N_2)_2PtCl_4$. Nädelchen. Beginnt bei 205° sich zu verändern, schmilzt bei 210—215°. — $C_7H_{10}N_2.AuCl_3$. Nädelchen. Schmelzp.: 104—106°. Löslich in heissem Wasser.

4-Methyl-5-Aethyl-2,6-Dichlorpyrimidin $C_7H_8N_2Cl_2 = ClC<\begin{smallmatrix}N.C(CH_3)\\N \qquad CCl\end{smallmatrix}>C.C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von 10 g 4-Methyl-5-Aethyl-2,6-Dioxypyrimidin (s. u.) mit 40 ccm $POCl_3$ (B., *B.* **36**, 1917). — Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 39°. Kp: 255°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und Chloroform, unlöslich in verdünnter Natronlauge und Salzsäure. Wird von Zinkstaub und Wasser zu 4-Methyl-5-Aethylpyrimidin reducirt. Liefert mit alkoholischem Ammoniak bei 100° 4-Methyl-5-Aethyl-2-Chlor-6-Aminopyrimidin (Spl. zu Bd. IV, S. 1131), während mit Anilin 2,6-Dianilino-4-Methyl-5-Aethylpyrimidin (Spl. zu Bd. IV, S. 1245) und mit alkoholischer KSH-Lösung 4-Methyl-5-Aethyl-2,6-Disulfhydrylpyrimidin (s. u.) entsteht.

4-Methyl-5-Aethyl-2,6-Dioxypyrimidin $C_7H_{10}O_2N_2 = HO.C<\begin{smallmatrix}N.C(CH_3)\\N:C(OH)\end{smallmatrix}>C.C_2H_5$. *B.* Durch 24-stdg. Erhitzen von 4-Methyl-5-Aethyl-2-Amino-6-Oxypyrimidin (Spl. zu Bd. IV, S. 1131) mit rauchender Salzsäure auf 180° (Byk, *B.* **36**, 1916). Durch Kochen von 2-Methylthio-4-Methyl-5-Aethyl-6-Oxypyrimidin (s. u.) mit Bromwasserstoffsäure (Wheeler, Merriam, *Am.* **29**, 490). — Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 236—238° (unter theilweiser Zersetzung). Unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Aether und Chloroform, löslich in conc. Salzsäure, Natronlauge, Soda und Ammoniak. Beim Kochen mit $POCl_3$ entsteht 4-Methyl-5-Aethyl-2,6-Dichlorpyrimidin (s. o.).

4-Methyl-5-Aethyl-6-Oxy-2-Methylthiopyrimidin $C_8H_{12}ON_2S = CH_3.S.C<\begin{smallmatrix}NH-CO\\N.C(CH_3)\end{smallmatrix}>C.C_2H_5$. *B.* Aus Methylpseudothiobarnstoffhydrojodid (Hptw. Bd. I, S. 1318, Z. 16 v. u.) und Aethylacetessigsäureäthylester (Spl. Bd. I, S. 248) (Wh., M., *Am.* **29**, 489). — Farblose Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 208° (unter Zersetzung).

4-Methyl-5-Aethyl-2,6-Disulfhydrylpyrimidin $C_7H_{10}N_2S_2 = (CH_3)(C_2H_5)C_4N_2(SH)_2$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 4-Methyl-5-Aethyl-2,6-Dichlorpyrimidin (s. o.) mit alkoholischer KSH-Lösung auf 100° (B., *B.* **36**, 1923). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Färbt sich bei 250° dunkel, schmilzt bei 280°. Löslich in Natronlauge, unlöslich in Salzsäure.

6) ***3,4-Tetramethylenpyrazol*** $\begin{array}{l}CH_2.CH_2.C:N.N\\CH_2.CH_2.CH-CH\end{array}$. **3,4-Tetramethylenpyrazolon(5)** $C_7H_{10}ON_2 = \begin{array}{l}CH_2.CH_2.C:N.NH\\CH_2.CH_2.CH\;\;CO\end{array}$. *B.* Aus β-Ketohexamethylencarbonsäureester (Spl. Bd. II, S. 882) und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur (Dieckmann, *A.* **317**, 104). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 285—286°.

1-Phenyl-3,4-Tetramethylenpyrazolon(5) $C_{13}H_{14}ON_2 = \begin{array}{l}CH_2.CH_2.C:N.N.C_6H_5\\CH_2.CH_2.CH-CO\end{array}$. *B.* Aus β-Ketohexamethylencarbonsäureester (Spl. Bd. II, S. 882) und Phenylhydrazin für sich oder in ätherischer Lösung (D., *A.* **317**, 102). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°. Leicht löslich in Alkohol und Natronlauge, schwer in Aether und Wasser, schwieriger löslich in verdünnter Säure. Reducirt beim Erwärmen ammoniakalische Silberlösung.

S. 825, Z. 17 v. u. statt: „**1-Phenyl-3-Methyl-4-Isopropylenpyrazolin(5)**" ***lies:*** „**1-Phenyl-3-Methyl-4-Isopropylenpyrazolon(5)**".

S. 825, Z. 11 v. u. statt: „4-Amino ...." *lies:* „3-Amino ....".
S. 825, Z. 3 v. u. statt: „$C_5H_8N_2.2HCl.PtCl_4$" *lies:* „$C_3H_6N_2.2HCl.PtCl_4$".

5. *Basen $C_8H_{12}N_2$ (*S. 826—828*).

1) *5¹-***Amino-2-Methyl-5-Aethylpyridin*** $CH_3.CH(NH_2).C<\begin{smallmatrix}CH.CH\\CH=N\end{smallmatrix}>C.CH_3$ (*S. 826*).

S. 826, Z. 21 v. o. statt: „$AuCl_3$" *lies:* „$2AuCl_3$".

Pentamethylen- und Propylpentamethylen-Derivat s. **Collidinpiperidin** *und* **Collidinconiin**, *Hptw. Bd. IV, S. 864; Berichtigung im Spl. Bd. IV, S. 578.*

2) ***2,5-Dimethyl-3-Aethylpyrazin*** $N{<}{\frac{C(CH_3).C(C_2H_5)}{CH \!=\!=\! C(CH_3)}}{>}N$ (*S. 826—827*). *B.* [.... (STÖHR, ...]; D.R.P. 73704, 75298; *Frdl.* **III**, 956).

3) ***Tetramethylpyrazin*** $N{<}{\frac{C(CH_3).C(CH_3)}{C(CH_3):C(CH_3)}}{>}N$ (*S. 827*). Liefert bei der Reduction mit Natrium in Alkohol zwei stereoisomere Tetramethylpiperazine (Hptw. Bd. IV, S. 485) in nahezu gleichen Mengen (STÖHR, BRANDES, *J. pr.* [2] **55**, 74).

6) ***2,3-Methylpropylpyrazin*** $N{<}{\frac{C(CH_3).C(C_3H_7)}{CH \!=\!=\!=\! CH}}{>}N$. — $(C_8H_{12}N_2.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Monokline Krystalle (aus verdünnter Salzsäure) (BRAUNMÜLLER, FOCK, *Z. Kr.* **35**, 405).

7) ***4-Methyl-3,4-Tetramethylenpyrazol*** $\frac{CH_2.CH_2.C:N\text{—}N}{CH_2.CH_2.C(CH_3).CH}$. **1-Phenyl-4-Methyl-3,4-Tetramethylenpyrazolon(5)** $C_{14}H_{16}ON_2 = \frac{CH_2.CH_2.C:N\text{—}N.C_6H_5}{CH_2.CH_2.C(CH_3).CO}$. *B.* Aus Phenylhydrazin und α-Methyl-β-Ketohexamethylencarbonsäureester beim Kochen mit Eisessig (DIECKMANN, *A.* **317**, 107). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 135°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Alkalien und verdünnten Säuren.

S. 827, Z. 7 v. u. nach Oxymethyläthylmethylmiazin schalte ein:

$CH_3.C{<}{\frac{N.C(C_2H_5)}{N\!=\!C(OH)}}{>}C.CH_3$ (?).

S. 827, Z. 3 v. u. statt: „S. 335" lies: „S. 225".

S. 830, Z. 20 v. o. streiche die Structurformel.

7. *Basen $C_{10}H_{16}N_2$ (*S. 831*).

2) ***2,5-Dimethyl-3,6-Diäthylpyrazin*** $N{<}{\frac{C(CH_3):C(C_2H_5)}{C(C_2H_5):C(CH_3)}}{>}N$ (*S. 831*). *B.* Beim Behandeln von salzsaurem Aminodiäthylketon mit festem Kaliumcarbonat (JÄNICKE, *B.* **32**, 1096). — Kp_{20}: 115°.

Dimethyl-Diacetopyrazin $C_{10}H_{12}O_2N_2 = \frac{CH_3.C.N.C.CO.CH_3}{CH_3.CO.C.N.C.CH_3}$. *B.* Bei der Reduction von Isonitroso-Acetylaceton (WOLFF, *A.* **325**, 195). — Schwefelgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 98—99°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und conc. Salzsäure, schwer in Wasser. — Liefert ein farbloses Semicarbazon, welches oberhalb 300° schmilzt.

3) ***2,5-Diisopropylpyrazin*** $N{<}{\frac{CH:C[CH(CH_3)_2]}{C[CH(CH_3)_2]:CH}}{>}N$. *B.* Durch Oxydation einer alkalischen Lösung von 1-Amino-3,3-Dimethylaceton mit HgO (CONRAD, HOCK, *B.* **32**, 1203). — Stark lichtbrechendes Oel von jasminähnlichem Geruch. Kp: 206—207°. D^{16}: 0,924. Giebt mit Bromwasser ein schwer lösliches, gelbes, leicht zersetzliches Additionsproduct.

4) ***5-Methyl-3-Methopentenylpyrazol*** $\frac{(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C.CH:C.CH_3}{N\text{——}NH}$.

N-Phenylderivat, Acetylmethylheptenon-Pyrazol $C_{16}H_{20}N_2 = \frac{(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C.CH:C.CH_3}{N\text{——}N.C_6H_5}$? Kp_8: 182° (BARBIER, LESER, *Bl.* [3] **17**, 749).

11. *Basen $C_{14}H_{24}N_2$ (*S. 832*).

2) ***Binortropyl*** (s. Formel I). **Tropinpinakon** $C_{16}H_{28}O_2N_2$ = Formel II, *s. Spl. Bd. III, S. 613.*

Formel I.

$$\left[\begin{array}{l} CH_2.CH.CH_2 \\ |\quad\quad NH\ CH\text{—} \\ CH_2.CH.CH_2 \end{array}\right]_2$$

Formel II.

$$\left[\begin{array}{l} CH_2.CH\text{——}CH_2 \\ |\quad\quad N(CH_3)\ C(OH)\text{—} \\ CH_2.CH\text{——}CH_2 \end{array}\right]_2$$

*Monocarbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-4}N_2$ (*S. 833—835*).

I. *Säuren $C_5H_4O_2N_2$ (*S. 833*).

2) ***Pyridazincarbonsäure(3)*** $\frac{HC.C(CO_2H):N}{HC.CH\text{ — }N}$. *B.* Durch Oxydation von 3-p-Oxyphenylpyridazin (S. 632) mit $KMnO_4$ (GABRIEL, COLMAN, *B.* **32**, 407). — Nadeln oder

[illegible] löslich in Alkalien und Säure[illegible] — [illegible]hydrat. Prismen aus Salzsäur[illegible] — Goldsalz. Citronengelbes krysta[illegible] [illegible] Hellblaue Rhomben.

[illegible] >CH. *B.* Durch Oxydation vo[illegible] [illegible] Cohman. *B.* 32. 1536). — Körnig[illegible] [illegible] und bei 240° unter CO_2-Entwickelun[illegible] [illegible] färbt die wässerige Lösung rubinroth[illegible] [illegible] hellblaues Pulver. Bei 100° werden d[illegible]

[illegible] **Dioxypyridincarbonsäure** $C_6H_5O_4N$ =

[illegible] *S. 755, 784–785.*

[illegible]

[illegible] *α-Aminonikotinsäure*

[illegible] **Methylester** $C_7H_8O_2N_2 = NC_5H_3(NH_2)(CO_2$[illegible] [illegible] (Kirpal, *M.* **21**, 962).

[illegible] Aus Aminonikotinsäuremethylester [illegible] in Gegenwart von etwas Methylalkohol (K., *M.* **21**, 962). — [illegible]

[illegible] >C.CO₂H (*S. 834*). **6-Chlor-**[illegible] [illegible] Chlor-Aminoisonikotinsäure $C_6H_5O_2N_2Cl$ =

[illegible] Liefert beim Erhitzen mit PCl_5 Tetrachlor-2-Amino-[illegible]

[illegible] >C.CO₂H (*S. 834*). *B.* Durch [illegible] Cinchomeron-3-Amid-[illegible] [illegible] *B.* **35**, [illegible] 2842; Kirpal, [illegible] sintert bei 300°, schmilzt bei [illegible] in Säuren und Alkalien. [illegible] Verbraucht zur Neutralisation [illegible] mit Kalk entsteht 5-Amino-[illegible] [illegible] und mit Harnstoff 2,4-Dioxy-[illegible] [illegible] Gasentwickelung bei [illegible]

[illegible] Nadeln aus Ligroin. [illegible] — Hydrat $C_7H_8O_2N_2 + H_2O$. [illegible] Wird bei langsamem Erhitzen [illegible]

[illegible] -N-Essigsäure, β-Pyri-[illegible]

[illegible] NH.CH₂.CO₂H [illegible]

[illegible] Natriumhypobromit [illegible] (aus heissem Wasser). [illegible] Verbraucht zur [illegible] Alkalis steigt mit [illegible] in conc. schwefel-[illegible] $C_6H_6O_2N_2.HCl$. Nadeln.

Zersetzt sich bei 270°. — $(C_6H_6O_2N_2)_2.H_2PtCl_6$. Orangefarbene Prismen. Zersetzt sich bei 250°. — $(C_6H_6O_2N_2)_2.H_2SO_4$. Farblose Nadeln.

Methylester $C_7H_8O_2N_2 = NC_5H_3(NH_2)(CO_2.CH_3)$. Spiesse (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 173°. Wird durch conc. Salzsäure oder Alkali leicht verseift (K., *M.* **23**, 245).

7) ***4-Methylpyrimidincarbonsäure(6)*** $CH{<}{N{=}C(CH_3) \atop N.C(CO_2H)}{>}CH$. *B.* Durch Oxydation von 4,6-Dimethylpyrimidin (5 g) (S. 558) mit $KMnO_4$ (15 g) in 750 ccm Wasser (Angerstein, *B.* **34**, 3958). — Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 165—166°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Cu(C_6H_5O_2N_2)_2$. Dunkelgrünes Krystallmehl. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Ag(C_6H_5O_2N_2)$.

8) ***5-Methylpyrimidincarbonsäure(4)*** (?) $\overset{N—CH—N}{CH.C(CH_3):C.CO_2H}$ (?). *B.* Beim Kochen von 4,5-Dimethylpyrimidin (S. 557) mit Permanganat in wässeriger Lösung (Schlenker, *B.* **34**, 2815). — Nadeln. Schmelzp.: 190°. Löslich in Säuren und Alkalien. Beim Erhitzen der Säure scheint 5-Methylpyrimidin (Stäbchen, Schmelzp.: ca. 15°, Kp: ca. 145°) zu entstehen. — $Cu(C_6H_5O_2N_2)_2$. Hellblaue Rhomben. Schmelzp.: 259° bis 260°.

3. *Säuren $C_6H_6O_3N_2$ (*S. 834*).

8) ***6-Amino-2-Oxyisonikotinsäure*** $N{<}{C(NH_2).CH \atop C(OH):CH}{>}C.CO_2H$. *B.* Aus 6-Chlor-2-Oxypyridincarbonsäure(4) und starkem Ammoniak bei 170—180° (Sell, Dootson, *Soc.* **77**, 237). — Verkohlt, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in den meisten Solventien. Liefert mit PCl_5 bei 230—240° Tetrachlor-2-Aminopyridin (S. 551). — Silbersalz. Gelbe Nadeln. — Platinsalz. Colloidal. — Calcium- und Baryum-Salz. Leicht löslich.

4) ***6-Keto-5-Methyl-Dihydropyridazincarbonsäure(3)*** $\overset{N.NH.CO}{HO_2C.C.CH:C.CH_3}$.

6-Keto-5-Methyl-1-Phenyl-5,6-Dihydropyridazincarbonsäure(3) $C_{12}H_{10}O_3N_2 = \overset{N.N(C_6H_5).CO}{HO_2C.C\ -CH\ \ C.CH_3}$ s. **Methylphenylpyridazoncarbonsäure**, *Hptw. Bd. IV, S. 799, Z. 6 v. o. und Spl. Bd. IV, S. 528.*

4. *Säuren $C_7H_8O_2N_2$ (*S. 834—835*).

2) ***4,6-Dimethylpyrimidincarbonsäure(2)*** $HO_2C.C{<}{N.C(CH_3) \atop N.C(CH_3)}{>}CH$. *B.* Durch Oxydation von 4,6-Dimethyl-2-p-Oxyphenylpyrimidin (S. 645) mit $KMnO_4$ (Gabriel, Colman, *B.* **32**, 1531). — Nadeln (aus wenig Wasser), die an der Luft trübe werden. Schmelzpunkt: 145—146°. Geht beim Destilliren in 4,6-Dimethylpyrimidin (S. 558) über. Eisenvitriol färbt die wässerige Lösung gelb.

3) ***3,6-Dimethylpyridazinmonocarbonsäure*** $\overset{N:C(CH_3).C.CO_2H}{N:C(CH_3).CH}$. **Aethylester** $C_9H_{12}O_2N_2 = C_7H_7N_2O_2(C_2H_5)$. *B.* Durch Oxydation des entsprechenden Dihydroesters mit Salpetersäure unter Eiskühlung (Paal, Ubber, *B.* **36**, 512). — Gelbe Prismen. Schmelzp.: 55—57°. Leicht löslich in Wasser und organischen Mitteln. Destillirt unzersetzt. Giebt in wässeriger Lösung mit Sublimat eine krystallinische Fällung.

5a. 2,4-Dimethyl-6-Aminopyridincarbonsäure(3) $C_8H_{10}O_2N_2$ = $N{<}{C(NH_2)\ \ \ \ \ \ CH \atop C(CH_3):C(CO_2H)}{>}C.CH_3$.

Nitril $C_8H_9N_3 = NC_5H(CH_3)_2(NH_2)(CN)$. *B.* Aus Diacetonitril durch Erhitzen mit Chlorzinkammoniak (Moir, *Soc.* **81**, 111), sowie durch Kochen mit Aethylenbromid und durch viele andere Processe (v. Meyer, *J. pr.* [2] **52**, 86). — Nadeln aus Weingeist. Schmelzpunkt: 221—222° (v. M.). Sehr wenig löslich in Wasser, Aether und Benzol. Durch salpetrige Säure entsteht 3-Cyan-Pseudolutidostyril. — $(C_8H_9N_3)_2.H_2PtCl_6$ (v. M.).

Acetylderivat $C_{10}H_{11}ON_3 = C_8H_8(CH_3.CO)N_3$. Schmelzp.: 250°. Schwer löslich in Alkohol (v. M.).

6. *Aminopseudolutidostyrilcarbonsäure(3) $C_8H_{10}O_3N_2$ = $NH{<}{C(CH_3):C(CO_2H) \atop CO\ -\ -C(NH_2)}{>}C.CH_3$ (*S. 835*).

B. Aus der entsprechenden Nitrosäure durch Zinn und HCl (Collie, Tickle, *Soc.* **73**, 234). — Nadeln mit $1 H_2O$. *Schmelzp.: 275°*

(unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Aether. Reducirt stark. Giebt beim Schmelzpunkt Aminopseudolutidostyril. — $C_9H_{10}O_3N_2.HCl + 2H_2O$. Nadeln. Wird durch Wasser dissociirt.

6a. Säure $C_8H_8O_3N_2 = \begin{matrix} CH_2.N:C.CH_3 \\ | \quad\quad | \;\; >CO \\ CH_2.N:C.CH.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Durch mehrtägige Einwirkung von bei 0° gesättigter Salzsäure auf Dihydropyrazindiessigsäure-Diäthylester. Nur als Chlorhydrat erhalten (THOMAS-MAMERT, WEIL, *Bl.* [3] **23**, 439). — Chlorhydrat $C_8H_9O_3N_2Cl$. Mikroskopische grünliche Nadeln.

7a. Säure $C_{10}H_{14}O_4N_2 = \begin{matrix} (CH_3)(HO)C—CH_2—C:N.NH \\ HO_2C.CH.CH(CH_3).CH.CO \end{matrix}$.

Aethylester $C_{12}H_{18}O_4N_2 = C_{10}H_{13}N_2O_4(C_2H_5)$. *B.* Aus 1 Mol. Dimethylcyclohexanolondicarbonsäureester und 2 Mol. Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung bei Wasserbadwärme (RABE, ELZE, *A.* **323**, 100). — Nadeln. Schmelzp.: 256° (unter Zersetzung). Löslich in Alkalien und Säuren.

*Polycarbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-4}N_2$ (*S. 835—837*).

I. *Säuren $C_6H_4O_4N_2$ (*S. 835—836*).

4) ***Pyrimidindicarbonsäure(4,6)*** $CH<^{N.C(CO_2H)}_{N:C(CO_2H)}>CH$. *B.* Durch Oxydation von 4,6-Dimethylpyrimidin (5 g, gelöst in 500 ccm Wasser) (S. 558) mit $KMnO_4$ (30 g) in 1500 ccm Wasser (ANGERSTEIN, *B.* **34**, 3958). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 222° (unter Zersetzung). Zersetzt sich beim Erhitzen in CO_2 und Pyrimidin (S. 550). — $Cu.C_6H_2O_4N_2$. Hellgrünes Pulver.

Ia. 5,6-Dioxypyridazindicarbonsäure(3,4) $C_6H_4O_6N_2 = N<^{C(OH).C(OH)}_{N \quad C(CO_2H)}>C.CO_2H$.

1-N-Phenylderivat des Diamids s. Phenylhydroxypyridazondicarbonsäureamid, *Hptw. Bd. IV, S. 731.*

S. 836, Z. 17 v. u. ist zweimal statt: „$+H_2O$“ zu lesen: „$+2H_2O$“.

4. *Säuren $C_8H_8O_4N_2$ (*S. 836—837*).

8) ***3,6-Dimethylpyridazindicarbonsäure(4,5)*** $\begin{matrix} N:C(CH_3).C.CO_2H \\ N:C(CH_3).C.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Durch Verseifung der Ester (s. u.) mit alkoholischem Kali bezw. Baryt (PAAL, UBBER, *B.* **36**, 509). — Weisse Nadeln mit 1 Mol. H_2O (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 225° bis 226° (unter Zersetzung und vorheriger Gelbfärbung). Löslich in verdünntem Alkohol, sehr wenig löslich in Aether, Chloroform und Benzol. Löslich in conc., unlöslich in verdünnten Mineralsäuren. — $K_2.C_8H_6O_4N_2.3H_2O$. Nadeln. — $Ba.C_8H_6O_4N_2.3H_2O$. Nadeln. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser. — $Pb.C_8H_6O_4N_2.3H_2O$. Weisser Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser unter Bildung eines basischen Salzes — $Ag_2.C_8H_6O_4N_2$. Prismen (aus viel heissem Wasser). Unlöslich in kaltem Wasser.

Monoäthylester $C_{10}H_{12}O_4N_2 = N_2C_6H_6(CO_2H)(CO_2.C_2H_5)$. *B.* Bei der Oxydation des 3,6-Dimethyl-4,5-Dihydropyridazindicarbonsäure-Diäthylesters mit $KMnO_4$ in Aceton, neben dem Diäthylester (s. u.) (P., U., *B.* **36**, 508). — Weisse Nadeln (aus Essigäther und Petroleumäther). Schmelzp.: 155—156° (unter Gasentwickelung). Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Benzol. — $K.C_{10}H_{11}O_4N_2$. Weisse Prismen.

Diäthylester $C_{12}H_{16}O_4N_2 = N_2C_6H_6(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Oxydation des entsprechenden Dihydroesters mit $KMnO_4$ in Aceton oder mit conc. Salpetersäure in der Kälte (P., U., *B.* **36**, 508). — Weisse Nadeln oder Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Sehr wenig löslich in Wasser und Ligroïn, sonst leicht löslich. Löslich in Säuren. — $C_{12}H_{16}O_4N_2.HgCl_2$. Weisse Nadeln. Mässig löslich in heissem Wasser.

5. *Säuren $C_8H_4O_8N_2$ (*S. 837*).

6) ****Pyridazintetracarbonsäure*** $N_2C_4(CO_2H)_4$ (*S. 837*). — *Monokaliumsalz $KC_8H_3O_8N_2 + H_2O$. Trikline Krystalle (FOCK, *Z. Kr.* **32**, 255).

6. *4-Amino-2,6-Dimethylpyridindicarbonsäure(3,5) $C_9H_{10}O_4N_2$ = $N{<}{C(CH_3).C(CO_2H) \atop C(CH_3):C(CO_2H)}{>}C.NH_2$ (*S. 837*). Verbraucht zur Neutralisation mehr als 1, aber weniger als 2 Mol. KOH; die Menge des verbrauchten Alkalis steigt mit der Temperatur (H. Meyer, *M.* **23**, 945).

Ketone der Basen $C_nH_{2n-4}N_2$.

Dimethyl-Diacetopyrazin $C_{10}H_{12}O_2N_2$ *s. S. 561.*

Dipyrimidyldiketon $C_{10}H_6O_2N_4 = \left[{CH.CH:C.CO- \atop N.CH:N}\right]_2$.

4,4-Dipyrimidylglyoximhyperoxyd $C_{10}H_6O_2N_6 = N_2C_4H_3.C{<}{\overline{\quad\quad}}_{N.O.O.N}{>}C.C_4H_3N_2$. *B.* Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf 4-Methylpyrimidin (S. 555) (Gabriel, Colman, *B.* **32**, 2934; **35**, 1570). — Rhomboëder oder rhombische Täfelchen aus Wasser, die bei 184° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen verpuffen. Wird von siedender conc. Salzsäure, sowie beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser zersetzt. Bei der Reduction mit HJ + PH_4J entsteht symm. 4,4-Dipyrimidyläthylendiamin (Spl. zu Bd. IV, S. 1331). — $C_{10}H_6O_2N_6.H_2PtCl_6$. Orangegelbe Nadeln, welche bei 250° noch nicht schmelzen. — $C_{10}H_6O_2N_6.2HNO_3$. Rhomboëder. Schmelzp.: 157° (unter Aufschäumen).

Bismethylpyrimidyldiketon $C_{12}H_{10}O_2N_4 = [N_2C_4H_2(CH_3).CO-]_2$.

Bis-2(4)-methylpyrimidyl-4(2)-glyoximhyperoxyd $C_{12}H_{10}O_2N_6 = N_2C_4H_2(CH_3).C{<}_{N.O.O.N}{>}C.C_4H_2(CH_3)N_2$. *B.* Durch Eintragen von 2 g 2,4-Dimethylpyrimidin (S. 557) in 10 ccm entröthete, stark gekühlte Salpetersäure und Erwärmen der Mischung auf 60—70° (Gabriel, Colman, *B.* 35, 1573). — Rhombische Tafeln aus Wasser. Schmelzpunkt: 134—135°. Leicht löslich in Salzsäure, ziemlich löslich in siedendem Wasser. — $C_{12}H_{10}O_2N_6.H_2PtCl_6$. Gelbes Krystallpulver. Färbt sich bei 100° orange, schmilzt noch nicht bei 270°.

E. *Basen $C_nH_{2n-6}N_2$ (*S. 838—864*).

I. *Basen $C_6H_6N_2$ (*S. 838—839*).

1) ****Chinondiimid*** HN.C_6H_4.NH = HN:C_6H_4:NH (*S. 838—839*). ***Phenylchinondiimid*** $C_{12}H_{10}N_2$ = HN:C_6H_4:N.C_6H_5 (*S. 838*). *B.* Bei der Oxydation von Anilin mit $KMnO_4$ (durch weitere Einwirkung des Oxydationsmittels auf zunächst entstandenes p-Aminodiphenylamin) (Caro; vgl. Bamberger, Tschirner, *B.* **31**, 1526).

*Basen $C_{18}H_{19}N_3$ (*S. 838—839*). b) *Base $C_{18}H_{19}N_3$ (Rubifuscin) (*S. 839*). [*B.* ....(Möhlau, *B.* **16**, 2729]; D.R.P. 25828; *Frdl.* **I**, 265).

2) ***Phenyldiimid*** C_6H_5.N:NH (?) *s. Spl. zu Bd. IV, S. 1560.*

2. *Basen $C_7H_8N_2$ (*S. 839—849*).

1) ****Benzenylamidin, Benzamidin*** $C_6H_5.C(:NH).NH_2$ (*S. 839—849*). Liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam in salzsaurer Lösung Benzylamin (Spl. Bd. II, S. 286) (Henle, *B.* **35**, 3044). Condensirt sich mit Mucochlor- bezw. Mucobrom-Säure zu 2-Phenyl-5-Chlor(Brom)-pyrimidincarbonsäure(6) (S. 660) (Kunckell, Zumbusch, *B.* **35**, 3164). Wird von Dicarboxyglutaconsäureester in Phenylpyrimidoncarbonsäureester (Hptw. Bd. IV, S. 987) übergeführt (Ruhemann, *B.* **30**, 882). Mit Phenylpropiolsäureester entsteht in Gegenwart von C_2H_5ONa bei gewöhnlicher Temperatur Benzalphenylglyoxalidon (Spl. zu Bd. IV, S. 1039), bei 100° 2,4-Diphenyl-6-Oxypyrimidin (Hptw. Bd. IV, S. 1039) (R., Stapleton, *Soc.* **77**, 244). Reagirt mit α-halogenirten Ketonen unter Bildung von Imidazolen (K., *B.* **34**, 638). Vereinigt sich mit β-Brom-ω-Benzylacetophenon zum 2,4,6-Triphenyl-3,4-Dihydropyrimidin (Spl. zu Bd. IV, S. 1082) (K., Sarfert, *B.* **35**, 3169).

***Nitrobenzenylamidin** $C_7H_7O_2N_3 = O_2N.C_6H_4.C(:NH).NH_2$ (*S. 840*). b) *p-Nitroderivat (*S. 840*). Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Acetyl-p-Nitrobenzamid und Bis-p-nitrophenyl-Methylkyanidin (Rappeport, *B.* **34**, 1989). — *Chlorhydrat. Rhombische Prismen (Wülfing; vgl. R., *B.* **34**, 1984).

Methylbenzenylamidin-Chlorhydrat $C_8H_{10}N_2.HCl = C_6H_5.C(:NH).NH.CH_3.HCl$. *B* Man löst Benziminoäthyläther-Chlorhydrat in 33%iger Lösung von Methylamin; die Flüssigkeit erstarrt bald zu einem Brei farbloser Nadeln (WHEELER, *Am.* **20**, 489).

Verbindung $C_{20}H_{18}ON_2S$. *B.* Aus Thiobenzoësäure und Phenylbenzenylamidin (Hptw. Bd. IV, S. 841) (WHEELER, *Am. Soc.* **23**, 447). — Gelblichweisse Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 141—142°.

***Phenylaminoiminoltoluol** (*S. 841*). *Der Artikel ist hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. II, S. 1204 und Spl. Bd. II, S. 754:* Benzenylanilidoxim.

p-Chlorphenyl-Benzenylamidin $C_{13}H_{11}N_2Cl = C_6H_5.C(:NH).NH.C_6H_4Cl$. *B.* Durch Digeriren von 2 Mol.-Gew. Benzonitril mit 1 Mol.-Gew. p-Chloranilin in Benzol bei Gegenwart von 1 Mol.-Gew. feinvertheiltem Natrium (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **67**, 450). Beim Erhitzen von Benzonitril mit salzsaurem p-Chloranilin am Steigrohre (v. W.). Durch Erhitzen von Benz-p-chloranilid mit PCl_5 auf dem Wasserbade bis zur Verflüssigung, Abdestilliren des entstandenen $POCl_3$ im Vacuum und Eingiessen des gebildeten Chlorids in conc. alkoholisches Ammoniak (v. W.). — Weisse Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 115—116°. Leicht löslich in Aether, Benzol und absolutem Alkohol, schwer in kaltem Ligroïn. Beim Pulverisiren stark elektrisch erregbar. Beständig gegen verdünnten Alkohol, gegen Salzsäure und salpetrige Säure. Wird bei 4—5-stdg. Erhitzen seines salzsauren Salzes mit Wasser im Einschmelzrohre auf 150° in Benz-p-chloranilid gespalten. — Hydrochlorid. Farblose Prismen. Sehr wenig löslich in conc. Salzsäure. Schmelzp.: 103—108° (unter Zersetzung). — $(C_{13}H_{12}N_2Cl_2)_2PtCl_4$. Braune Nädelchen. Schmelzp.: 212° (unter starker Zersetzung). — $C_{13}H_{12}N_2Cl_2.AuCl_3$. Nädelchen. Schmelzp.: 179—180°. — Nitrit. Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 90—111° (unter Zersetzung). — Nitrat. Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_{19}H_{14}O_7N_5Cl$. Braungelbe Prismen (aus heisser, gesättigter, alkoholischer Lösung). Schmelzp.: 183°.

Aethylphenylbenzenylamidin $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_5.C(:N.C_2H_5).NH.C_6H_5$. *B.* Aus Benzäthylamidimidchlorid und Anilin in Ligroïn (LANDER, *Soc.* **83**, 320). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 74—76°. — $[C_6H_5.C(:N.C_2H_5).NH.C_6H_5]_2.H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Prismen (aus verdünntem Alkohol). Zersetzt sich bei 204°. Schwer löslich in Wasser.

***Diphenylbenzenylamidin** $C_{19}H_{16}N_2$ (*S. 842—843*). a) *s-Diphenylbenzenylamidin $C_6H_5.C(:N.C_6H_5).NH.C_6H_5$ (*S. 842*). *B.* Durch Kochen von in Aceton gelöstem 4-Diäthylaminophenyl-μ-Cyanazomethinphenyl mit einer conc. wässerigen Lösung von Anilinchlorhydrat (SACHS, BRY, *B.* **34**, 122). Aus Carbanilid und Benzoylchlorid beim Erhitzen (DAIN, *Am. Soc.* **22**, 190). — *$C_{19}H_{16}N_2.HCl$. Nädelchen (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 286° (S., B.). — *$C_{38}H_{34}N_4.PtCl_6$. Schmelzp.: 212° (D.).

***Nitro-Diphenylbenzenylamidin** $C_{19}H_{15}O_2N_3$ (*S. 843*). b) *s-Diphenyl-p-Nitrobenzenylamidin $NO_2.C_6H_4.C(:N.C_6H_5).NH.C_6H_5$ (*S. 843, Z. 9 v. o.*). *B.* Durch Kochen von 4-Diäthylaminophenyl-μ-Cyanazomethin-4'-Nitrophenyl mit Anilinchlorhydrat in Alkohol (S., B., *B.* **34**, 123). — Amorph. Leicht löslich. — $C_{19}H_{15}O_2N_3.HCl$. Fleischfarbener Niederschlag (aus Alkohol + conc. Salzsäure). Schmelzp.: 293°.

2,4,6-Trinitrophenyl-p-Chlorphenyl-Benzenylamidin $C_{19}H_{12}O_6N_5Cl = C_6H_5.C(:NH).N[C_6H_2(NO_2)_3].C_6H_4Cl$. *B* Aus 2 Mol. des p-Chlorphenylbenzenylamidins (s. o.) und 1 Mol. Pikrylchlorid in ätherischer Lösung (v. W., *J. pr* [2] **67**, 468). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 171° unter Zersetzung und NH_3-Entwickelung.

***Phenylbenzylbenzenylamidin** $C_{20}H_{18}N_2 = C_6H_5.C(:N.CH_2.C_6H_5).NH.C_6H_5$ (*S. 843*). {*B.* .... Benzanilidimidchlorid .... Benzylamin (BECKMANN, FELLRATH, *A.* **273**, 9}; vgl. v. PECHMANN, HEINZE, *B.* **30**, 1787). Aus Benzoylbenzylamid-Imidchlorid und Anilin in Ligroïn (L., *Soc.* **83**, 327). — Schmelzp.: 99—100°.

***Methylphenylbenzyl-Benzenylamidin** $C_{21}H_{20}N_2$ (*S. 843*). b) *Methylphenylaminobenzyliminotoluol $C_6H_5.C(:N.CH_2.C_6H_5).N(CH_3).C_6H_5$ (*S. 843*). *B.* Aus Benzoylbenzylamid-Imidchlorid und Methylanilin in Benzol (L., *Soc.* **83**, 327). Aus Phenylbenzylbenzenylamidin (s. o.) durch Kochen mit CH_3J (L.). — Prismen. Schmelzp.: 89—90°.

***Phenyl-p-Tolylbenzenylamidin** $C_{20}H_{18}N_2 = C_6H_5.C(NH.C_6H_5):N.C_6H_4.CH_3$ (*S. 844, Z. 1 v. o.*). *B.* Entsteht durch Reduction der beiden isomeren Diphenyl-p-Tolyloxyamidine (S. 569, 570) mit SO_2 (LEY, HOLZWEISSIG, *B.* **36**, 23). — Schmelzp.: 135—136°. — *$C_{20}H_{18}N_2.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 243—244°. Leitfähigkeit: LEY, Ho. — $(C_{20}H_{18}N_2.HCl)_2PtCl_4$.

Verbindung $C_{27}H_{24}ON_2S$. *B.* Aus Thiobenzoësäure und Phenyl-p-Tolylbenzenylamidin in Benzol (s. o.) (WHEELER, *Am. Soc.* **23**, 447). — Hellgelbe Krystalle. Schmelzpunkt: 131—132°.

***a,m-Xylylbenzamidin** $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_5.C(:NH).NH.C_8H_9$ (*S. 845, Z. 5 v. o.*). *B.* Aus a-m-Xylidin und Acetyl-Benziminoäthyläther; man behandelt das Product mit ver-

dünnter Kalilauge (WH., WALDEN, *Am.* 20, 575). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 106°. Leicht löslich in warmem Ligroïn.

Acetyl-Phenylbenzamidin $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_5.C(:N.CO.CH_3).NH.C_6H_5$. *B.* Aus Acetyl-Benziminoäthyläther und Anilin (WHEELER, WALDEN, *Am.* 20, 574). — Schmelzpunkt: 133,5°.

Acetyl-m-Chlorphenylbenzamidin $C_{15}H_{13}ON_2Cl = C_6H_5.CN_2H(CO.CH_3)(C_6H_4Cl)$. Nadeln. Schmelzp.: 128—129° (WH., WA., *Am.* 20, 574).

Acetyl-p-Tolylbenzamidin $C_{16}H_{16}ON_2 = C_6H_5.CN_2H(CO.CH_3)(C_7H_7)$. *B.* Aus Acetyl-Benziminoäthyläther und p-Toluidin (WH., WA., *Am.* 20, 574). — Schmelzp.: 136,5°.

Acetyl-β-Naphtylbenzamidin $C_{19}H_{16}ON_2 = C_6H_5.CN_2H(CO.CH_3)(C_{10}H_7)$. Schmelzpunkt: 137° (WH., WA., *Am.* 20, 575).

Diacetyl-p-Chlorphenylbenzenylamidin $C_{17}H_{15}O_2N_2Cl = C_6H_5.C(:N.CO.CH_3).N(CO.CH_3)C_6H_4Cl$. *B.* Aus dem p-Chlorphenylbenzenylamidin (S. 566) beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf dem Wasserbade (v. WALTHER, *J. pr.* [2] 67, 456). — Weisse Prismen (aus heissem verdünnten Alkohol). Schmelzp.: 170°.

Propionyl-Phenylbenzamidin $C_{16}H_{16}ON_2 = C_6H_5.CN_2H(CO.C_2H_5)(C_6H_5)$. *B.* Aus Propionyl-Benziminoäthyläther und Anilin (WH., WA., *Am.* 20, 575). — Gelblichweisse Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 188°. Giebt mit HCl-Gas in Benzol Propionylbenzamid.

Normalbutyryl-Phenylbenzamidin $C_{17}H_{18}ON_2 = C_6H_5.CN_2H(CO.C_3H_7)(C_6H_5)$. Farblose Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137° (WH., WA., *Am.* 20, 576).

Carbanilsäurederivat des Phenylbenzenylamidins $C_{20}H_{17}ON_3 = C_6H_5.C(NH.C_6H_5):N.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Carbanil-Benziminoisobutyläther und Anilin (WH., SANDERS, *Am. Soc.* 22, 371). Aus Phenylbenzenylamidin (Hptw. Bd. IV, S. 841) und Phenylisocyanat (WH., *Am. Soc.*, 23, 225). — Nadeln. Schmelzp.: 179—180°.

Carbanilsäurederivat des p-Chlorphenylbenzenylamidins $C_{20}H_{16}ON_3Cl = C_6H_5.C(NH.C_6H_4Cl):N.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus der ätherischen Lösung des p-Chlorphenyl-Benzenylamidins (S. 566) mittels der berechneten Menge Phenylisocyanat (v. WALTHER, *J. pr.* [2] 67, 461). — Weisse Nädelchen (aus Alkohol + Eisessig). Schmelzp.: 201°. Leicht löslich in siedendem Eisessig. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Mol.) bei 120—130° in Anilinsulfat und Benzoyl-p-Chloranilid unter CO_2- und NH_3-Abspaltung und Verharzung.

Bis-p-nitrobenzamidinharnstoff $C_{15}H_{12}O_5N_6 = CO[NH.C(:NH).C_6H_4.NO_2]_2$. *B.* Neben Bis-p-nitrophenyl-Oxykyanidin, durch Einwirkung von Phosgen auf p-Nitrobenzenylamidin (S. 565) in alkalischer Lösung (RAPPEPORT, *B.* 34, 1990). — Gelbe, viereckige, tetragonale (WÜLFING) Blättchen. Schmilzt bei 284° unter Entwickelung von NH_3 und Bildung von Bis-p-nitrophenyl-Oxykyanidin. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, sehr wenig in Aether und Ligroïn.

Allylthiocarbaminsäurederivat des p-Chlorphenylbenzenylamidins $C_{17}H_{16}N_3ClS = C_6H_5.C(:N.CS.NH.CH_2.CH:CH_2).NH.C_6H_4Cl$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 169—171° (v. WALTHER, *J. pr.* [2] 67, 463).

Thiocarbanilsäurederivat des Phenylbenzenylamidins $C_{20}H_{17}N_3S = C_6H_5.C(NH.C_6H_5):N.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Phenylbenzenylamidin (Hptw. Bd. IV, S. 841) und Phenylsenföl (WH., *Am. Soc.* 23, 225). — Schmelzp.: 138°. Nadeln aus Benzol.

Thiocarbanilsäurederivat des p-Chlorphenylbenzenylamidins (vgl. S. 566) $C_{20}H_{16}N_3ClS = C_6H_5.C(:N.CS.NH.C_6H_5).NH.C_6H_4Cl$. Weisse Prismen (aus heissem Alkohol oder siedendem Benzol). Schmelzp.: 148—151° (v. W., *J. pr.* [2] 67, 462).

o-Tolylthiocarbaminsäurederivat des p-Chlorphenylbenzenylamidins (vgl. S. 566) $C_{21}H_{18}N_3ClS = C_6H_5.C(:N.CS.NH.C_6H_4.CH_3).NH.C_6H_4Cl$. Nadeln. Schmelzp.: 143° (v. W., *J. pr.* [2] 67, 463).

Benzamidid der Chlormalonsäure $C_{10}H_7O_2N_2Cl = CHCl{<}{\begin{smallmatrix}CO.NH\\CO-N\end{smallmatrix}}{>}C.C_6H_5$. *B.* Aus Chlormalonsäureäthylester und Benzamidin bei Condensation mittels Natriumäthylats (RUHEMANN, *Soc.* 83, 379). — Weisse Fällung. Schmilzt nicht bis 320°. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

Glyoxalinroth $C_{16}H_{12}O_2N_4 = \begin{array}{c}N{-\!\!-}C \quad\; C{-\!\!-}N\\ C_6H_5.C.NH.CO \quad CO.NH.C.C_6H_5\end{array}$ (?). *B.* Aus Benzamidinchlorhydrat (Hptw. Bd. IV, S. 839), Natriumäthylat und Acetylendicarbonsäureester oder Chlorfumarsäureester (R., STAPLETON, *Soc.* 77, 809). — Rubinrothe Krystalle aus Alkohol. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkali.

Verbindung $C_{16}H_{14}O_3N_4 = \begin{array}{c}N{-\!\!-}C \qquad\qquad C{-\!\!-\!\!-}N\\ C_6H_5.C.NH.C(OH).O.C(OH).NH.C.C_6H_5\end{array}$ (?). *B.* Beim

Kochen von Glyoxalinroth (s. o.) mit Eisessig (R., St., *Soc.* **77**, 810). — Gelbe Nadeln aus Eisessig. Zersetzt sich bei 262°. Die Lösung in Kalilauge geht beim Stehen in eine solche von Glyoxalinroth über.

Aethoxalylacetyl-p-Nitrobenzamidin $C_{13}H_{13}O_6N_3 = NO_2.C_6H_4.C(:NH).NH.CO.CH_2.CO.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Natronlauge auf ein Gemisch äquimolekularer Mengen salzsauren p-Nitrobenzenylamidins (S. 565) und Oxalessigester, neben dem p-Nitrobenzamidid (?) der 2-p-Nitrophenyl-6-Oxypyrimidincarbonsäure(4) (vgl. S. 660) und einem Additionsproduct aus 2 Mol. Oxalessigester und 1 Mol. p-Nitrobenzamidin (s. u.) (Rappeport, *B.* **34**, 1987). — Braune Prismen. Schmelzp.: 205° (unter Zersetzung). Kaum löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol, Pyridin und Alkalien.

Verbindung $C_{23}H_{31}O_{12}N_3 = NO_2.C_6H_4.C(:NH).NH_2 + 2C_2H_5O_2C.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Natronlauge auf p-Nitrobenzamidinchlorhydrat und Oxalessigester, neben Aethoxalylacetyl-p-Nitrobenzamidin (s. o.) und dem p-Nitrobenzamidid (?) der 2-p-Nitrophenyl-6-Oxypyrimidincarbonsäure(4) (S. 660) (Ra., *B.* **34**, 1989). — Gelbe Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 128° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von Alkalien zerlegt.

***Benzoylbenzenylamidin** $C_{14}H_{12}ON_2 = C_6H_5.C(:NH).NH.CO.C_6H_5 = C_6H_5.C(NH_2):N.CO.C_6H_5$ (*S. 848*). *B.* Durch NH_3 in alkoholischer Lösung aus Benzoyl-Benziminoäthern (Wheeler, Walden, *Am.* **20**, 571). — Schmelzp.: 100°. — *$C_{14}H_{12}ON_2.HCl$. Schmelzpunkt: 190°. Leicht löslich in Wasser. — $(C_{14}H_{12}ON_2.HCl)_2.PtCl_4$. Strohgelber Niederschlag. Schmelzp.: 240°.

Dimethylbenzoylbenzenylamidin $C_{16}H_{16}ON_2 = C_6H_5.C(:N.CH_3).N(CH_3).CO.C_6H_5$. Krystalle. Schmelzp.: 116—117,5° (Lander, *P. Ch. S.* Nr. 259). — Das Platinsalz schmilzt bei 184—185°.

***Aethyl-Benzoylbenzenylamidin** $C_{16}H_{16}ON_2 = C_6H_5.C(:N.C_2H_5).NH.CO.C_6H_5$ (*S. 848*). *B.* Aus Benzoyl-Benziminonormalpropyläther mit Aethylamin in alkoholischer Lösung (Wh., Wa., *Am.* **20**, 573). — Prismen. Schmelzp.: 87—88°.

Diäthylbenzoylbenzenylamidin $C_{18}H_{20}ON_2 = C_6H_5.C(:N.C_2H_5).N(C_2H_5).CO.C_6H_5$. *B.* Aus Benzäthylamidimidchlorid und Natriumalkoholat als Nebenproduct neben Benziminoäthyläther (L., *Soc.* **83**, 323). — Farblose Prismen (aus Chloroform und Aether). Schmelzp.: 90—91,5°. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Salzsäure in Benzoësäure, Aethylamin und eine neutrale Verbindung vom Schmelzp.: 101—102°. — $(C_{18}H_{20}ON_2)_2.H_2PtCl_6$. Orangefarbene Prismen. Zersetzt sich bei 151—151,5°.

***Phenyl-Benzoylbenzenylamidin** $C_{20}H_{16}ON_2 = C_6H_5.C(:N.C_6H_5).NH.CO.C_6H_5$ (*S. 848, Z. 20 v. o.*). *B.* Aus Benzoyl-Benziminoäthyläther und Anilin in Aether (Wh., Wa., *Am.* **20**, 573). — Rhomboëder.

Diphenyl-Benzoylbenzenylamidin $C_{26}H_{20}ON_2 = C_6H_5.C(:N.C_6H_5)N(CO.C_6H_5).C_6H_5$. *B.* Entsteht als Nebenproduct bei der Bildung des N-Phenylbenzimino-Aethyl- bezw. -Methyläthers aus Benzanilidimidchlorid und Natrium-Aethylat bezw. -Methylat (L., *Soc.* **81**, 594). — Hellgelbe Krystalle (aus Chloroform + Ligroïn). Schmelzp.: 170—172°. Wird durch heisse, mässig verdünnte Schwefelsäure in Benzoesäure und Diphenylbenzenylamidin (S. 566) gespalten.

Dibenzoyl-p-Chlorphenylbenzenylamidin $C_{27}H_{19}O_2N_2Cl = C_6H_5.C(:N.CO.C_6H_5).N(CO.C_6H_5).C_6H_4Cl$. *B.* Auf Zusatz von etwas überschüssigem Benzoylchlorid zur Lösung des p-Chlorphenylbenzenylamidins (S. 566) in Pyridin (v. Walther, *J. pr.* [2] **67**, 456). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 169°.

S. 848, Z. 9 v. u. statt: „1,4,5-(p-)Homosalicylsäureester" lies: „1,4,3-(p-)Homosalicylsäureester".

***Benzalbenzamidin** $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_5.CH:N.C(:NH).C_6H_5$ (*S. 849, Z. 1 v. o.*). *B.* Durch 2—3-stdg. Erwärmen von Benzamidin mit Benzaldehyd oder Benzalchlorid in Chloroform. Bei Anwendung überschüssigen Benzaldehyds entsteht ein gallertartiger Niederschlag, der, aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt, bei 285° schmilzt (Kunckell, Bauer, *B.* **34**, 3030). — Wasserhelle Nadeln aus Benzol. Schwache Base. — $Ag.C_{14}H_{11}N_2$. Weisser käsiger Niederschlag. — $C_{14}H_{12}N_2.HCl$. Nädelchen (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Schmelzp.: 274°.

o-Oxybenzalbenzamidin $C_{14}H_{12}ON_2 = HO.C_6H_4.CH:N.C(:NH).C_6H_5$. *B.* Aus Benzamidin und Salicylaldehyd in Chloroform (K., B., *B.* **34**, 3031). — Kryställchen aus Benzol. Schmelzp.: 185°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Schwache Base. — $Ag.C_{14}H_{11}ON_2$. Weisser flockiger Niederschlag. — $C_{14}H_{12}ON_2.HCl$. Schmelzp.: 155°. Leicht löslich in Alkohol. — $(C_{14}H_{12}ON_2.HCl)_2PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 215°.

Phenacalbenzamidin $C_{15}H_{12}ON_2 = C_6H_5.C(:NH).N:CH.CO.C_6H_5$. *B.* Durch 3-stdg. Erwärmen von Benzamidin mit ω-Dibromacetophenon oder Benzoylformaldehyd

in Chloroform (K., *B.* **34**, 641; K., B., *B.* **34**, 3024, 3032). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 224°. Schwache Base. — $C_{15}H_{12}ON_2.HCl$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 310°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — $(C_{15}H_{12}ON_2.HCl)_2PtCl_4$. Kryställchen. Zersetzt sich beim Erhitzen. — $C_{15}H_{12}ON_2.H_2SO_4$. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 193°. — $Ag.C_{15}H_{11}ON_2$. Lichtempfindliche Flocken. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Phenacalbenzamidin-Jodäthylat $C_{17}H_{17}ON_2J = C_{15}H_{12}ON_2.C_2H_5J$. *B.* Durch 4—5-stdg. Erhitzen von Phenacalbenzamidin (s. o.) mit C_2H_5J in Alkohol auf 100° (K., B., *B.* **34**, 3026). — Kryställchen (aus Alkohol + Aether). Zersetzt sich bei 180°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Aether. Bei der Einwirkung von alkoholischer Natronlauge entsteht eine krystallinische, halogenfreie Verbindung vom Schmelzp.: 228°.

Phenylhydrazon des Phenacalbenzamidins $C_{21}H_{18}N_4 = C_6H_5.C(:N.NH.C_6H_5).CH:N.C(:NH).C_6H_5$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 181° (K., B., *B.* **34**, 3025).

p-Tolacalbenzamidin $C_{16}H_{14}ON_2 = CH_3.C_6H_4.CO.CH:N.C(:NH).C_6H_5$. *B.* Aus Dibrommethyl-p-Tolylketon und Benzamidin durch 3-stdg. Erwärmen in Chloroformlösung (K., B., *B.* **34**, 3026). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 254°. — $C_{16}H_{14}ON_2.HCl$. Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 316°. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether. — $(C_{16}H_{14}ON_2.HCl)_2PtCl_4$. Kryställchen. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. — $Ag.C_{16}H_{13}ON_2$. Weisse Flocken.

p-Tolacal-N-Aethylbenzamidin $C_{18}H_{18}ON_2 = CH_3.C_6H_4.CO.CH:N.C(:N.C_2H_5).C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Jodäthylat des p-Tolacalbenzamidins (s. u.) (K., B., *B.* **34**, 3027). Aus dem Silbersalz des p-Tolacalbenzamidins (s. o.) und C_2H_5J (K., B.). — Krystalle (aus Alkohol + Wasser). Schmelzp.: 257°. — Jodhydrat, Jodäthylat des p-Tolacalbenzamidins $C_{18}H_{19}ON_2J = C_{16}H_{14}ON_2.C_2H_5J$. Nadeln (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 218°. Wird von alkoholischem Kali in p-Tolacal-N-Aethylbenzamidin umgewandelt.

Phenylhydrazon des p-Tolacalbenzamidins $C_{22}H_{20}N_4 = CH_3.C_6H_4.C(:N.NH.C_6H_5).CH:N.C(:NH).C_6H_5$. Schmelzp.: 176°. Leicht löslich in Alkohol (K., B., *B.* **34**, 3027).

Triacetondibenzamidin $C_{23}H_{30}ON_4 = C_6H_5.C(:NH).NH.C(CH_3)_2.CH_2.CO.CH_2.C(CH_3)_2.NH.C(:NH).C_6H_5$. *B.* Aus Phoron (Spl. Bd. I, S. 525) und Benzamidin, neben 4-Benzoylaminoisobutyl-6,6-Dimethyl-2-Phenyldihydropyrimidin (Spl. zu Bd. IV, S. 1163) (W. Traube, Schwarz, *B.* **32**, 3172). — Wird aus Alkohol durch Ligroïn gefällt. Schmelzp.: 160°. Stark basisch. Geht durch Erhitzen auf 170° in 4-Benzoylaminoisobutyl-6,6-Dimethyl-2-Phenyldihydropyrimidin über. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Krystalle aus Wasser. Schmelzpunkt: 269°. — $C_{23}H_{30}ON_4.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Blättchen aus Wasser, bei langsamer Abscheidung grosse Krystalldrusen. Schmelzp.: 263—265° (unter Zersetzung). — $C_{23}H_{30}ON_4.2HNO_3$. Prismen oder Tafeln aus Wasser. Schmelzp.: 184°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und verdünnter Salpetersäure. Wandelt sich beim nochmaligen Umkrystallisiren und raschem Erkalten der Lösung in ein bei 218° schmelzendes Nitrat um.

Benzamidinoisobutyrophenon, Benzamidinoisopropyl-Phenylketon $C_{17}H_{18}ON_2 = C_6H_5.C(:NH).NH.C(CH_3)_2.CO.C_6H_5$. *B.* Durch 3-stdg. Kochen von 5 g α-Bromisopropyl-Phenylketon und 7 g Benzamidin in Chloroform (Kunckell, *B.* **34**, 641). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 175°. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

Phenylhydrazon des Benzamidinoisobutyrophenons $C_{23}H_{24}N_4 = C_6H_5.C(:NH).NH.C(CH_3)_2.C(C_6H_5):N.NH.C_6H_5$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 110° (K., *B.* **34**, 641).

***Anisamidin** $C_8H_{10}ON_2 = CH_3O.C_6H_4.C(:NH).NH_2$ (*S. 849*). — Verbindung mit Acetylaceton $C_8H_{10}ON_2 + C_5H_8O_2$. *B.* Aus Anisamidin und Acetylaceton (Spl. Bd. I, S. 530) in Aether (Gabriel, Colman, *B.* **32**, 1529). Blättchen, die beim Erhitzen auf 140° in 4,6-Dimethyl-2-p-Methoxyphenylpyrimidin (S. 645) übergehen.

Benzenylamidoxim $C_6H_5.C(:N.OH).NH_2$ *und Derivate s. Hptw. Bd. II, S. 1199 ff. und Spl. Bd. II, S. 752—755.*

1-p-Tolyl-2,3-Diphenyloxyamidin $C_{20}H_{18}ON_2 = C_6H_5.C(:N.C_6H_4.CH_3).N(OH).C_6H_5$. *B.* Das Chlorhydrat entsteht aus p-Tolylbenzamidimidchlorid (Hptw. Bd. II, S. 1165, Z. 10 v. o.) und Phenylhydroxylamin (Spl. Bd. II, S. 241) in Aether (Ley, Holzweissig, *B.* **36**, 21). — Grüngelbe Nadeln. Schmelzp.: 191°. Schwerer löslich als 1,2-Diphenyl-3-p-Tolyloxyamidin (S. 570). Bei der Reduction mit SO_2 entsteht Phenyl-p-Tolylbenzamidin (Schmelzp.: 135—136°) (S. 566). — $C_{20}H_{18}ON_2.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 201° bis 202°.

Phenacal-p-Tolenylamidin $C_{16}H_{14}ON_2 = C_6H_5.CO.CH:N.C(:NH).C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch 2 stdg. Erwärmen von p-Tolenylamidin (Hptw. Bd. IV, S. 851) mit 1[1].1[2]-Dibromacetophenon (Spl. Bd. III, S. 92) in Aether (KUNCKELL, BAUER, *B.* **34**, 3028). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 220°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser. — $C_{16}H_{14}ON_2.HCl$. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 111°.

p-Tolacal-p-Tolenylamidin $C_{17}H_{16}ON_2 = CH_3.C_6H_4.CO.CH:N.C(:NH).C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Dibrommethyl-p-Tolylketon (Spl. Bd. III, S. 117) und p-Tolenylamidin (Hptw. Bd. IV, S. 851) (K., B., *B.* 34, 3028). — Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 240°.

4) ****Tetrahydrochinazolin*** $C_6H_4<{CH_2.NH \atop NH.CH_2}$ (*S. 852*). *Tetrahydrochinazolin ist im Hptw. Bd. IV, S. 636—637 und Spl. Bd. IV, S. 409 beschrieben; ebenda s. auch N-Alkyl- und N-Aryl-Derivate.*

7) ***1(N)-Aminodihydroindol*** $C_6H_4<{CH_2— \atop N(NH_2)}>CH_2$. **2-Ketoderivat** *s. Hptw. Bd. II, S. 1321, Z. 18 v. u.*

8) ***5-Aminodihydroisoindol*** $NH_2.C_6H_3<{CH_2 \atop CH_2}>NH$. *B.* Durch Reduction von 5-Nitrodihydroisoindol (S. 138) mit $SnCl_2$ + HCl (FRÄNKEL, *B.* **33**, 2811). — Pikrat $C_8H_{10}N_2.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Bräunt sich bei 185°, sintert bei 200° und schmilzt bei 203—204°.

9) ***N-Aminodihydroisoindol, o-Xylylenhydrazin*** $C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>N.NH_2$. *B.* Durch Reduction von Nitrosodihydroisoindol mit Zinkstaub in Essigsäure (FRÄNKEL, *B.* **33**, 2812). — Oel. — $C_8H_{10}N_2.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 190—194° (unter Dunkelfärbung). Leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_8H_{10}N_2.C_6H_3O_7N_3 + {}^1/_2 H_2O$. Schmelzp.: 96—97°.

Benzal-o-Xylylenhydrazin $C_{15}H_{14}N_2 = C_8H_8N.N:CH.C_6H_5$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 127—129° (FRÄNKEL, *B.* 33, 2813).

o-Oxybenzal-o-Xylylenhydrazin $C_{15}H_{14}ON_2 = C_8H_8N.N:CH.C_6H_4.OH$. Blättchen. Schmelzp.: 165—166° (FR., *B.* 33, 2813).

10) ***2(μ)-Methyldihydrobenzimidazol*** $C_6H_4<{NH \atop NH}>CH.CH_3$. **Bromhydrat des Tribromderivats** $C_8H_8N_2Br_4 = C_6H_3Br<{NBr \atop NH}>CBr.CH_3,HBr$. *B.* Durch Eintragen von 2 Mol.-Gew. Brom in eine kalte Eisessig-Lösung von 1 Mol.-Gew. 2-Methylbenzimidazol (S. 586) (BACZYNSKI, NIEMENTOWSKI, *C.* **1902** II, 940). — Orangefarbige Kryställchen. Schmelzpunkt: 163°. Verliert bei langsamem Erhitzen die orangerothe Farbe und geht in ein weisses Salz über. Ist bei Zimmertemperatur unter Ausschluss von Wasser beständig; wird aber durch Wasser, KJ, Benzol und Anilin rasch zersetzt. Beim Kochen mit wasserfreiem Benzol oder Anilin und beim Behandeln mit einer wässerigen Jodkaliumlösung entsteht 4-Brom-2-Methylbenzimidazol (S. 586), beim Behandeln mit Wasser entsteht 2-Methyl-4,6-Dibrombenzimidazol (S. 487).

Bromhydrat des Tetrabromderivats $C_8H_7N_2Br_5 = C_6H_2Br_2<{NBr \atop NH}>CBr.CH_3,HBr$. *B.* Durch Eintragen von 2 Mol.-Gew. Brom in eine kalte Eisessig-Lösung von 1 Mol.-Gew. 2-Methyl-5-Brombenzimidazol oder 2-Methyl-4-Brombenzimidazol (S. 586) (B., N., *C.* **1902** II, 940). — Orangefarbiges Product. Liefert beim Erhitzen einen weissen, bei 270° noch nicht schmelzenden Körper. Ist bei Zimmertemperatur und bei Ausschluss von Wasser beständig. Beim Kochen mit Benzol oder beim Behandeln mit Jodkaliumlösung entsteht 2-Methyl-4,6-Dibrombenzimidazol (S. 587), bei der Behandlung mit heissem Wasser entsteht 2-Methyl-4,6,x-Tribrombenzimidazol (S. 587).

Bromhydrat des Pentabromderivats $C_8H_6N_2Br_6 = C_6HBr_3<{NBr \atop NH}>CBr.CH_3,HBr$. *B.* Aus 2-Methyl-4,6,x-Tribrombenzimidazol (S. 587) und Brom bei Wasserbadtemperatur (B., N., *C.* **1902** II, 940). — Orangefarbiges Product. Ist bei Zimmertemperatur und bei Ausschluss von Wasser beständig. Liefert beim Kochen mit Wasser 2-Methyltetrabrombenzimidazol (S. 587).

μ,N,N'-Trimethylbenzimidazolinol, Trimethyl-Dihydrobenzimidazolol $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_4<{N(CH_3) \atop N(CH_3)}>C<{CH_3 \atop OH}$. *B.* Durch Einwirkung von Natriummethylat oder KOH auf 1,2-Dimethylbenzimidazol-Chlormethylat (S. 586) (PINNOW, SÄMANN, *B.* **32**, 2185 Anm., 2191). Durch Uebergiessen von symm. Dimethyl-o-Phenylendiamin mit Essigsäureanhydrid (O. FISCHER, FUSSENEGGER, *B.* **34**, 938). — Prismen aus Methylalkohol. Schmelzp.: 164—165°. Wird durch Alkalien nicht gespalten.

11) ***Dihydro-m-Tolimidazol*** $H_3C\cdot C_6H_3<{\cdot NH \atop \cdot NH}>CH_2$. **N,N′-Dimethyl-m-Dihydro-tolimidazolol** $C_{10}H_{14}ON_2 = {C(CH_3):CH.C.N(CH_3) \atop CH — CH.C.N(CH_3)}>CH.OH$. *B.* Durch Zugabe von Natronlauge zu einer mit Silberoxyd geschüttelten wässerigen Lösung des N-Methyl-m-Tolimidazol-Chlormethylats (S. 585) (O. FISCHER, RIGAUD, *B.* **35**, 1262). Durch mehrstündiges Kochen von 3,4-Bismethylaminotoluol mit 3—4 Thln. Ameisensäure (O. F., R.). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Alkoholen, schwer in Ligroïn, sehr wenig in Wasser. In der wässerigen Lösung tritt unter Violettfärbung und Bildung von 3,4-Bismethylaminotoluol langsam Hydrolyse ein. Mit Säuren entstehen die Methylate des N-Methyl-m-Tolimidazols (S. 585). Oxydirt sich bei der Destillation oder Einwirkung von $KMnO_4$ zu N,N′-Dimethyl-m-Tolimidazolon.

4. *Basen $C_9H_{12}N_2$ (*S. 853—854*).

3) ****2-Methyltetrahydrochinazolin*** $C_6H_4<{CH_2.NH \atop NH.CH.CH_3}$ (*S. 853*). *B.* Durch Reduction von 2-Methyl-3,4-Dihydrochinazolin (S. 592) mit Natriumamalgam (GABRIEL, *B.* **36**, 812). — Zähes Oel von benzonitrilartigem Geruch; schmeckt bitter. Löslich in Wasser mit stark alkalischer Reaction. Wird von Salzsäure zu o-Aminobenzylamin (S. 406) und Acetaldehyd aufgespalten. — Pikrat $C_9H_{12}N_2.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Alkohol. Sintert bei 175°, schmilzt bei 179°.

S. 854, Z. 3 v. o. statt: „$C_{22}H_{20}N_2$“ lies: „$C_{22}H_{20}O_2N_2$“.

6) *μ-****Methyldihydro-m-Tolimidazol*** $H_3C\cdot C_6H_3<{\cdot NH \atop \cdot NH}>CH.CH_3$. **μ,N,N′-Trimethyl-m-Dihydrotolimidazolol** $C_{11}H_{16}ON_2 = {C(CH_3):CH.C.N(CH_3) \atop CH = CH.C.N(CH_3)}>C<{OH \atop CH_3}$. *B.* Durch Kochen von 3,4-Bismethylaminotoluol (S. 405) mit Eisessig und etwas Acetanhydrid (O. FISCHER, RIGAUD, *B.* **35**, 1264). Aus dem Jodmethylat des 1,2,5-Trimethylbenzimidazols (S. 591) durch starke Kalilauge (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **20**, 1887; vgl. O. F., R., *B.* **35**, 1265 Anm.). — Drusenförmige Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 148°.

9) ***4,6-Dimethyldihydrobenzimidazol:*** $H_3C\cdot C_6H_2(CH_3)<{\cdot NH \atop \cdot NH}>CH_2$. **1,3,4,6-Tetramethyldihydrobenzimidazolol** $C_{11}H_{16}ON_2 = {C(CH_3):CH.C.N(CH_3) \atop CH:C(CH_3).C.N(CH_3)}>CH.OH$. *B.* Durch Einwirkung von Natronlauge auf das Jodmethylat des 1,4,6- (oder 3,4,6-)-Trimethylbenzimidazols (S. 592) (O. FISCHER, RIGAUD, *B.* **34**, 4206). — Schiefe Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 135°. Schwer löslich in heissem Wasser. Schwer flüchtig mit Wasserdampf.

10) ***Methylen-o-Xylylendiamin*** $C_6H_4<{CH_2.NH \atop CH_2.NH}>CH_2$. **N,N′-Diphenylderivat** $C_{21}H_{20}N_2 = C_6H_4<{CH_2.N(C_6H_5) \atop CH_2.N(C_6H_5)}>CH_2$. *B.* Durch Zufügen 40%iger wässeriger Formaldehydlösung zu einer alkoholischen Lösung von N,N′-Diphenyl-o-Xylylendiamin (S. 412) bis zur Trübung und Erhitzen bis zum Sieden (SCHOLTZ, JAROSS, *B.* **34**, 1508). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 196°.

N,N′-Di-p-tolylderivat $C_{23}H_{24}N_2 = C_6H_4<{CH_2.N(C_6H_4.CH_3) \atop CH_2.N(C_6H_4.CH_3)}>CH_2$. *B.* Durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung von N,N′-Di-p-tolyl-o-Xylylendiamin (S. 412) mit 40%iger Formaldehydlösung (SCH., J., *B.* **34**, 1508). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 159—160°.

11) ***Cinnamylhydrazin*** $C_6H_5.CH:CH.CH_2.NH.NH_2$. **Phenylderivat** $C_6H_5.CH:CH.CH_2.N(C_6H_5).NH_2$ *s.* „**a,a-Phenylstyrylhydrazin**“, *Hptw. Bd. IV, S. 814; Formelberichtigung s. Spl. Bd. IV, S. 547.*

12) ***2-β-Pyridylpyrrolidin.*** Derivate *sind das Nikotin und seine Abkömmlinge, s. Hptw. Bd. IV, S. 854 ff. und Spl. Bd. IV, S. 574—575.*

5. *Basen $C_{10}H_{14}N_2$ (*S. 854—863*).

1) ****Nikotin, 2-β-Pyridyl-1(N)-Methylpyrrolidin:*** (*S. 854—859*). a) *Natürliches rechtsdrehendes Nikotin (*S. 854—859*). *V.* Im Tabak, neben kleinen Mengen Nikoteïn, Nikotimin und Nikotellin (Spl. Bd. III, S. 697—698) (PICTET, ROTSCHY, *B.* **34**, 696). — *B.* Aus Nikotin-N-Oxyd (S. 575) durch Einwirkung von schwefliger oder salpetriger Säure (AUERBACH, WOLFFENSTEIN, *B.* **34**, 2413). — Reinigung: PŘIBRAM, GLÜCKSMANN, *M.* **18**, 303. — Das spec. Gewicht wässeriger Nikotinlösungen zeigt bei einer Concentration von 69% ein Maximum (D^{20}_4: 1,0402). α_D^{20}: 166,15—166,64° (für reines Nikotin; l = 100 mm). Die Curve für α_D der wässerigen Lösung zeigt bei etwa 69% Nikotingehalt eine Störung der Continuität (P., G.). Molekulare Verbrennungswärme bei 12° C: + 1426,5 Cal. (const. Volumen) (BERTHELOT, ANDRÉ, *C. r.* **128**, 967). Einwirkung der dunkelen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: B., *C. r.* **126**, 784. Wird von H_2O_2 in Nikotin-N-Oxyd übergeführt (PINNER, W., *B.* **24**, 63; A., W., *B.* **34**, 2411). Nikotin wird von einer wässerigen Tanninlösung gefällt; in alkoholischer Lösung wird Nikotin durch eine alkoholische Lösung von Tannin gefällt. Gallussäure bewirkt mit Nikotin keine Fällung (OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **124**, 773).

S. 855, Z. 21 v. o. statt: „G. 23 [5]" lies: „G. 23 I".

*Nachweis (*S. 855*). Lässt man Nikotin mit einem Tropfen 30%iger Formaldehyd-Lösung oder conc. Ameisensäure einige Stunden stehen, so erhält man einen festen Rückstand, der sich mit einem Tropfen conc. Salpetersäure intensiv rosaroth färbt (SCHINDELMEISER, *P. C. H.* **40**, 704). Löst man einen Tropfen Nikotin in 2—3 ccm Epichlorhydrin (Spl. Bd. I, S. 114) und erhitzt einmal zum Sieden, so färbt sich die Lösung tief roth (MELZER, *Fr.* **37**, 357).

*Bestimmung (*S. 855*). Getrockneter Tabak wird zerkleinert, mit Natronlauge und Gyps verrieben, mit Aether und Petroleumäther ausgezogen und der Extract titrirt (TÓTH, *Ch. Z.* **25**, 610). Ueber die Bestimmung in Tabaken und wässerigen Tabaksauszügen vgl. auch: KELLER, *C.* **1898** II, 389; HEFELMANN, *P. C. H.* **39**, 523; FOTH, *C.* **1901** I, 973. Zur quantitativen Bestimmung auf optischem Wege vgl.: SINNHOLD, *Ar.* **236**, 523.

Der Nikotingehalt von dem Detailhandel entnommenen Cigarren und Tabaken schwankt zwischen 0,972 und 2,957% (S., *Ar.* **236**, 522).

*Salze (*S. 856*): $3C_{10}H_{14}N_2(HCl)_2 + 7CdCl_2$ (GLASER, *C.* **1899** II. 343). — $2C_{10}H_{14}N_2(HCl)_2 + 3CdCl_2 + 2H_2O$. Krystalle (G.). — Salicylsaures Nikotin. Farblose Tafeln. Wasserfrei. Schmelzp.: 117,5° (H., *P. C. H.* **39**, 524).

Mononikotin-o-Xylylenchlorid $C_{18}H_{22}N_2Cl_2 = C_6H_4(CH_2Cl)_2 + C_{10}H_{14}N_2$. *B.* Aus dem Bromid (s. u.) durch Schütteln mit AgCl und Wasser (SCHOLTZ, *Ar.* **237**, 208). — Syrup. — $C_{18}H_{22}N_2Cl_2.PtCl_4$. Schwer löslich in Wasser. Verkohlt oberhalb 240° ohne zu schmelzen. — $C_{18}H_{22}N_2Cl_2.2AuCl_3$. Schmelzp.: 158—160°.

Mononikotin-o-Xylylenbromid (vgl. Spl. Bd. II, S. 32) $C_{18}H_{22}N_2Br_2 = C_6H_4(CH_2Br)_2 + C_{10}H_{14}N_2$. *B.* Durch kurzes Erwärmen der Componenten (1 Mol. Nikotin : 1 Mol. Bromid) in Chloroformlösung und Fällen mit Aether als krystallinischer Niederschlag (SCH., *Ar.* **237**, 208). — Schmelzp.: 158—159°.

Dinikotin-o-Xylylenbromid $C_{28}H_{36}N_4Br_2 = C_6H_4(CH_2Br.N_2C_{10}H_{14})_2$. *B.* Durch kurzes Erwärmen der Componenten (2 Mol. Nikotin : 1 Mol. Bromid) in Chloroformlösung und Fällen mit Aether (SCH., *Ar.* **237**, 209). — Sehr hygroskopische Verbindung. Schmelzp.: 95—97°. Sehr leicht löslich in Wasser u. s. w.

S. 857, Z. 16 und 24 v. o. statt: „$C_{17}H_{19}ClNO$" lies: „$C_{17}H_{19}ClN_2O$".

S. 857, Z. 17 v. o. statt: „Kochen von Nikotin mit überschüssigem Benzoylchlorid" lies: „Erwärmen von Nikotin mit ca. 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf dem Wasserbade".

*S. 857, Z. 18 v. o. hinter: „1376" schalte ein: „Ar. **233**, 586".*

S. 857, Z. 18—19 v. o. Der Passus „Man schüttelt .... Aether" ist durch den folgenden zu ersetzen: „Man versetzt das Reactionsproduct mit etwas Salzsäure und schüttelt mit Aether aus, um Benzoylchlorid zu entfernen; dann macht man mit verdünnter Natronlauge eben alkalisch, säuert mit verdünnter Essigsäure an und schüttelt wieder mit Aether aus".

***Nikotyrin, 2-β-Pyridyl-1(N)-Methylpyrrol** $C_{10}H_{10}N_2$ = (*S. 857*). Beim Schütteln mit alkalischer Jodlösung entsteht eine klare Flüssigkeit, aus welcher Essigsäure einen dicken rothen Nieder-

schlag fällt, der in Natronlauge löslich ist; aus dieser Lösung krystallisirt alsbald Jodnikotyrin (s. u.) aus (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* **31**, 2019).

S. 858, Z. 2 v. o. füge hinzu: „vgl. Pictet, Crépieux, B. 28, 1911".

Jodnikotyrin $C_{10}H_9N_2J$ = $C_5H_4N-C<\frac{CH—CJ}{N(CH_3).CH}$

B. Bei der Einwirkung von in verdünnter Natronlauge gelöstem Jod auf Nikotyrin (s. o.) (P., C., *B.* **31**, 2019). — Abgeplattete Nadeln (aus Wasser oder verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 110°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, leicht in Alkohol, Benzol und Aether, ziemlich leicht in heissem Wasser, sehr wenig in Ligroïn. Langsam flüchtig mit Wasserdampf. Färbt in alkoholisch-salzsaurer Lösung den Fichtenspahn grün. Wird von Zinkstaub + Natronlauge zu Nikotyrin, beim Erwärmen mit granulirtem Zink + verdünnter Salzsäure zu Dihydronikotyrin (S. 593) reducirt. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Hellgelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 155°. — Platinsalz. Hellgelbe Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 171° (unter Zersetzung). — Pikrat. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 124°.

Jodnikotyrin-Jodmethylat $C_{11}H_{12}N_2J_2 = C_{10}H_9JN_2.CH_3J$. Hellgelbe Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 196—197° (P., C., *B.* **31**, 2020).

***Nikotin-N-Oxyd** (PINNER und WOLFFENSTEIN's „Oxynikotin") $C_{10}H_{14}ON_2$ (*S. 858, Z. 5 v. o.*). Constitution: Wird von salpetriger oder schwefliger Säure zu Nikotin reducirt (AUERBACH, WOLFFENSTEIN, *B.* **34**, 2412).

CH / HC C——HC—CH₂ / HC CH H₃C>N(O) CH₂ / N CH₂

b) **Inactives Nikotin.** *B.* Durch Erhitzen der wässerigen Lösungen vom Chlorhydrat oder Sulfat des activen Nikotins auf 200—210° (113 bezw. 43 Stunden) (PICTET, ROTSCHY, *B.* **33**, 2353). — Kp: 242°. $D_4^{20.4}$: 1,0109. — Chlorplatinat. Rothgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 250—255°. — Dijodhydrat. Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 195°. — Pikrat. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 218° (unter Zersetzung). — Dijodmethylat. Farblose Krystalle. Schmelzp.: 220°.

S. 862, Z. 23 und 25 v. o. statt: „$C_{10}H_{16}N_2.HCl$" lies: „$C_{10}H_{14}N_2.2HCl$".

*S. 863, Z. 17—16 v. u. statt: „.... **Dimethychinazolin**" lies: „.... **Dimethylchinazolin**".*

17) ***3-Phenylhexahydropyridazin*** $\frac{H_2C.CH(C_6H_5).NH}{H_2C.CH——NH}$. *B.* Durch Reduction von 3-Phenylpyridazin (S. 632) mit Na + Alkohol (GABRIEL, COLMAN, *B.* **32**, 402). — Oel von fettaminartigem Geruch. Löslich in viel Wasser mit alkalischer Reaction. Reducirt FEHLING'sche Lösung. — $C_{10}H_{14}N_2.HNO_3$. Nadeln, die von 179° ab sintern und bei 187° schmelzen. — Pikrat $C_{10}H_{14}N_2.C_6H_3O_7N_3$. Stäbchen. Schmelzp.: 170—171°. Schwer löslich.

18) ***Tetrahydro-1-Aethylphtalazin*** $C_6H_4<\frac{CH(C_2H_5).NH}{CH_2——NH}$. *B.* Durch Reduction von 1-Aethylphtalazin (S. 618) mit Natriumamalgam (PAUL, *B.* **32**, 2018). — Oel. — $C_{10}H_{14}N_2.HCl$. Krystallbrei (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 168°. Sehr leicht löslich in Wasser.

2,3-Dibenzoylderivat $C_{24}H_{22}O_2N_2 = C_{10}H_{12}N_2(CO.C_6H_5)_2$. Säulen aus Alkohol. Schmelzp.: 159° (P., *B.* **32**, 2019).

19) ***Aethylen-o-Xylylendiamin*** $NH<\frac{CH_2.C_6H_4.CH_2}{CH_2——CH_2}>NH$. **Aethylen-o-Xylylen-dipiperidiniumbromid** $C_{20}H_{32}N_2Br_2 = C_5H_{10}N(Br)<\frac{CH_2.C_6H_4.CH_2}{CH_2——CH_2}>N(Br)C_5H_{10}$. *B.* Aus α,β-Dipiperidinoäthan (S. 8) und o-Xylylenbromid (Spl. Bd. II, S. 32) in Chloroform (SCHOLTZ, *B.* **35**, 3053). — Krystallpulver (aus Alkohol + Aether). Sehr hygroskopisch. — Doppelsalze des entsprechenden Chlorids: $C_{20}H_{32}N_2Cl_2.PtCl_4$. Verkohlt oberhalb 300°. — $C_{20}H_{32}N_2Cl_2.2AuCl_3$. Schmelzp.: 213°.

20) ***Aethylen-m-Xylylendiamin*** $HN<\frac{CH_2.C_6H_4.CH_2}{CH_2——CH_2}>NH$. **Aethylen-m-Xylylen-dipiperidiniumbromid** $C_{20}H_{32}N_2Br_2 = C_5H_{10}N(Br)<\frac{CH_2.C_6H_4.CH_2}{CH_2——CH_2}>N(Br)C_5H_{10}$. *B.* Durch Erwärmen von α,β-Dipiperidinoäthan (S. 8) mit m-Xylylendibromid (Spl. Bd. II, S. 33) in

Choroform (SCHOLTZ, *B.* **35**, 3054). — Krystallpulver. — **Entsprechendes Chlorid.** Krystallinische Masse. — $C_{20}H_{32}N_2Cl_2.PtCl_4$. Schmelzp.: 262° — $C_{20}H_{32}N_2Cl_2.2\,AuCl_3$. Schmelzp.: 182°.

21) ***Aethylen-p-Xylylendiamin*** $HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.C_6H_4.CH_2}{CH_2 —— CH_2}>NH$. **Aethylen-p-Xylylendipiperidiniumbromid** $C_{20}H_{32}N_2Br_2 = C_5H_{10}\underset{Br}{N}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.C_6H_4.CH_2}{CH_2 —— CH_2}>\underset{Br}{N}C_5H_{10}$. *B.* Aus α,β-Dipiperidinoäthan (S. 8) und p-Xylylenbromid (Hptw. Bd. II, S. 65) in Chloroform (SCHOLTZ, *B.* **35**, 3054). — **Salze des entsprechenden Chlorids:** $C_{20}H_{32}N_2Cl_2.PtCl_4$. Schwärzt sich bei 220°, schmilzt bei 235°. — $C_{20}H_{32}N_2Cl_2.2\,AuCl_3$. Schmelzp.: 210°.

6. *Basen $C_{11}H_{18}N_2$ (*S. 863*).

1) ****Camphopyrazol*** $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C.CH}{C.NH}>N$ bezw. $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH.CH}{C == N}>N$ (*S. 863*). **1-Phenyl-4,5-Camphopyrazolon(3)** $C_{17}H_{20}ON_2 = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C \quad\quad CO}{C.N(C_6H_5).NH}$. *B.* Durch Erhitzen von Camphocarbonsäureäthylester (Spl. Bd. I, S. 266) mit Phenylhydrazin auf 140° bis zur Beendigung der Alkoholabspaltung und Erwärmen des mit wenig Alkohol vermischten Products mit conc. Salzsäure auf 100° (WAHL, *B.* **32**, 1989). — Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 285° (unter theilweiser Zersetzung). Schwer löslich.

1-Phenyl-3,4-Camphopyrazolon(5) $C_{17}H_{20}ON_2 = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH \quad CO}{C:N.N.C_6H_5}$. *B.* Aus Camphocarbonsäureäthylester (Spl. Bd. I, S. 266), Phenylhydrazin und PCl_3 in Toluol (W., *B.* **32**, 1990). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 152°.

1-Phenyl-2-Methyl-4,5-Camphopyrazolon(3) $C_{18}H_{22}ON_2 = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C ——— CO}{C.N(C_6H_5).N.CH_3}$. *B.* Durch Erwärmen des 1-Phenyl-4,5-Campho-3-Benzoyloxypyrazol-Jodmethylats (vgl. unten) mit verdünnter Natronlauge (W., *B.* **32**, 1990). — Täfelchen (aus verdünntem Alkohol oder Essigester). Schmelzp.: 182—183°. Schwer löslich in heissem Wasser. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung dunkelroth. Giftig.

1-Methyl-2-Phenyl-4,5-Camphopyrazolon(3) $C_{18}H_{22}ON_2 = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C ——— CO}{C.N(CH_3).N.C_6H_5}$. *B.* Durch Einwirkung von verdünnter Natronlauge auf das Jodmethylat des 1-Phenyl-3,4-Campho-5-Benzoyloxypyrazols (vgl. unten) (W., *B.* **32**, 1991). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 193°. Schwer löslich in heissem Wasser. Wirkt antipyrinähnlich. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung braunroth.

1-Phenyl-4,5-Campho-3-Benzoyloxypyrazol $C_{24}H_{24}O_2N_2 = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C ——— C.O.CO}{C.N(C_6H_5).N \quad C_6H_5}$. *B.* Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf in verdünnter Kalilauge gelöstes 1-Phenyl-4,5-Camphopyrazolon(3) (s. o.) (W., *B.* **32**, 1989). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 111,5°. — Das **Jodmethylat** schmilzt unter Zersetzung gegen 175°.

1-Phenyl-3,4-Campho-5-Benzoyloxypyrazol $C_{24}H_{24}O_2N_2 = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C \quad C.O.CO.C_6H_5}{C:N.N.C_6H_5}$. *B.* Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf in verdünntem Alkali gelöstes 1-Phenyl-3,4-Camphopyrazolon(5) (s. o.) (W., *B.* **32**, 1990). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 121—122°. — Das **Jodmethylat** schmilzt unter Zersetzung gegen 170°.

2) ***2-Isopropyltetrahydrochinoxalin*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.CH_2}{NH.CH.CH(CH_3)_2}$. *B.* Durch Reduction von 2-Isopropylchinoxalin (S. 622) mit Natrium + Alkohol (CONRAD, HOCK, *B.* **32**, 1209). — Krystalle aus Petroleumäther. Schmelzp.: 75°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigester, fast unlöslich in kaltem Wasser. $FeCl_3$ giebt eine blaue, nach Zusatz von Salzsäure grüne Färbung.

3) ***Trimethylen-o-Xylylendiamin*** $HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.C_6H_4.CH_2}{CH_2.CH_2.CH_2}>NH$. **Trimethylen-o-Xylylendipiperidiniumbromid** $C_{21}H_{34}N_2Br_2 = C_5H_{10}\underset{Br}{N}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.C_6H_4.CH_2}{CH_2.CH_2.CH_2}>\underset{Br}{N}C_5H_{10}$.

Inhaltsverzeichniss der fünfundfünfzigsten Lieferung,

entsprechend Bd. IV, S. 785—863 des Hauptwerkes.

Berücksichtigung der Litteratur für den IV. Ergänzungsband.
Schlusstermin für die vollständige Berücksichtigung der Litteratur: **1. Juli 1903.**
Eine weitere Berücksichtigung der Litteratur während des Druckes findet nicht statt.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

ERGÄNZUNGSBÄNDE

ZUR DRITTEN AUFLAGE DES

HANDBUCHS

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

F. BEILSTEIN.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT,

REDIGIRT VON

PAUL JACOBSON.

SECHSUNDFÜNFZIGSTE LIEFERUNG

(ERGÄNZUNGSBAND IV, LIEFERUNG 10).

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

COMMISSIONSVERLAG VON LEOPOLD VOSS IN HAMBURG.

1905.

Verzeichniss der vorkommenden Abkürzungen.

1. Abkürzungen der Litteratur-Quellen.

A. = LIEBIG's Annalen der Chemie.
A. ch. = Annales de chimie et de physique.
Am. = American chemical Journal.
Am. Soc. = Journal of the american chem. Society
A. Pth. = Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie.
Ar. = Archiv der Pharmacie.
B. = Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
B. Ph. P. = Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie.
Bl. = Bulletin de la société chimique de Paris.
C. = Chemisches Centralblatt.
C. r. = Comptes rendus de l'Académie des sciences.
Ch. I. = Chemische Industrie.
Ch. Z. = Chemiker Zeitung.
Chem. N. = Chemical News.
D. = DINGLER's polytechnisches Journal.
D.R.P. = Patentschrift des Deutschen Reiches
El. Ch. Z. = Elektrochemische Zeitschrift.
Fr. = (FRESENIUS') Zeitschrift für analytische Chemie.
Frdl. = FRIEDLAENDER's Fortschritte der Theerfarbenfabrikation (Berlin, Springer).
G. = Gazzetta chimica italiana.
H. = (HOPPE-SEYLER's) Zeitschrift für physiologische Chemie.
J. = Jahresbericht der Chemie.
J. pr. = Journal für praktische Chemie.
J. Th. = Jahresbericht der Thierchemie
L. V. St. = Landwirthschaftliche Versuchsstationen.
M. = Monatshefte für Chemie.
P. C. H. = Pharmaceutische Centralhalle.
P. Ch. S. = Proceedings of the chemical Society.
Ph. Ch. = Zeitschrift für physikalische Chemie.
R. = Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
R. A. L. = Atti della reale Accademia dei Lincei (Rendiconti).
Soc. = Journal of the chemical society of London.
W. = WIEDEMANN's Annalen der Physik.
Z. = Zeitschrift für Chemie.
Z. a. Ch. = Zeitschrift für anorganische Chemie.
Z. Ang. = Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. B. = Zeitschrift für Biologie.
Z. El. Ch. = Zeitschrift für Elektrochemie.
Z. Kr. = Zeitschrift für Krystallographie.
Ж. = Journal der russischen chemischen Gesellschaft.

2. Fernere Abkürzungen.

a = unsymmetrisch.
B. = Bildung.
conc = concentrirt.
corr. = corrigirt
D. = Dichte.
D^{16} = Dichte bei 16°.
D^{16}_{4} = Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser v. 4°
Darst. = Darstellung
Hptw. = Hauptwerk (3. Aufl. v. BEILSTEIN's Handb. der organ. Chemie)
i. D. = im Dampf.
K = Elektrolytische Dissociationsconstante.
Kp = Siedepunkt.
Kp_{740} = Siedepunkt unter einem Drucke von 740 mm.
n (in Verbindung mit Namen) = normal.
n (in Verbindung mit Zahlen) = Brechungscoëfficient.
% = Procent.
%*ig* = procentig.
rac. = racemisch.
s = symmetrisch.
s. o. = siehe oben.
s. u. = siehe unten.
Schmelzp. = Schmelzpunkt.
Spl = Supplement (Ergänzungsband).
V. = Vorkommen.
v. = benachbart.
verd. = verdünnt.
m = meta.
o = ortho.
p = para.

Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk

(BEILSTEIN's Handbuch der organischen Chemie. III. Auflage.)

1. Ein „*Stern*" * vor dem Namen der Verbindung (im Ergänzungsband) bedeutet, dass die Verbindung schon im Hauptwerk an der entsprechenden Stelle beschrieben ist.

2. Die in *Klammern gesetzten, cursiv gedruckten Zahlen* hinter den mit * bezeichneten Verbindungen im Ergänzungsbande geben die Seite an, auf welcher die gleiche Verbindung im entsprechenden Bande des Hauptwerks zu finden ist.

3. Findet man im Texte eine *geschweifte Klammer:* {...}, so bedeutet dies, dass die an die Klammer sich unmittelbar anschliessenden Angaben nur Ergänzungen zu denjenigen Sätzen des Hauptwerkes sind, welche durch die innerhalb der Klammer aufgeführten Stichworte bezeichnet sind.

4. In den *Seitenüberschriften* findet man in fetter Cursivschrift innerhalb geschweifter Klammern diejenigen Seiten des Hauptwerkes angegeben, zu welchen die auf der betreffenden Seite des Ergänzungsbandes befindlichen Ergänzungen gehören.

5. *Berichtigungen zum Hauptwerk* sind in Cursiv-Schrift gesetzt.

B. Aus o-Xylylenbromid (Spl. Bd. II, S. 32) und N,N-Trimethylendipiperidin (S. 8—9) in Chloroform (SCHOLTZ, *B.* 35, 3054). — Sehr hygroskopische Krystallmasse. — Salze des entsprechenden Chlorids: $C_{21}H_{34}N_2Cl_2.PtCl_4$. Schmelzp.: 242—243° (unter Zersetzung). — $C_{21}H_{34}N_2Cl_2.2AuCl_3$. Schmelzp.: 141°.

4) ***Trimethylen-p-Xylylendiamin*** $HN<\begin{matrix}CH_2.C_6H_4.CH_2\\CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}>NH$. **Trimethylen-p-Xylylendipiperidiniumbromid** $C_{21}H_{34}N_2Br_2 = C_5H_{10}\underset{Br}{N}<\begin{matrix}CH_2.C_6H_4.CH_2\\CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}>\underset{Br}{N}C_5H_{10}$. *B.* Aus p-Xylylenbromid (Hptw. Bd. II, S. 65) und N,N-Trimethylendipiperidin (S. 8—9) in Chloroform (SCHOLTZ, *B.* 35, 3055). — Sehr hygroskopische Krystallmasse. — Salze des entsprechenden Chlorids: $C_{21}H_{34}N_2Cl_2.PtCl_4$. Schmelzp.: 252°. — $C_{21}H_{34}N_2Cl_2.2AuCl_3$.

5) ***3-p-Tolylhexahydropyridazin*** $C_7H_7.CH<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\NH\ \ NH\end{matrix}>CH_2$. — Nitrat $C_{11}H_{16}N_2.HNO_3$. *B.* Durch Hydrirung von p-Tolylpyridazin (S. 634) mit Na und absolutem Alkohol und Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf das ölige Reactionsproduct (KATZENELLENBOGEN, *B.* 34, 3838). — Farblose Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 186°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Pikrat $C_{11}H_{16}N_2.C_6H_3O_7N_3$. Gelbgrüne Rhomboëder (aus Alkohol). Schmelzp.: 167—168° (unter Zersetzung).

6) ***Campherimidazol*** $C_8H_{14}<\begin{matrix}C.NH\\ \vdots\\ C—N\end{matrix}>CH$. **Campherimidazolon** $C_{11}H_{16}ON_2 = C_8H_{14}<\begin{matrix}C.NH\\ \vdots\\ C.NH\end{matrix}>CO$ *s. Hptw. Bd. III, S. 496.*

7. *Basen $C_{13}H_{20}N_2$ (*S. 863—864*).

3) ***2,2-Dimethyl-6-Aminophenyl-Piperidine.*** **4-Ketoderivate** *s.* m- und p-Aminobenzaldiacetonamin, *Hptw. Bd. IV, S. 889.*

4) ***Pentamethylenxylylendiamin*** $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.NH.CH_2.CH_2\\CH_2.NH.CH_2.CH_2\end{matrix}>CH_2$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von o-Xylylenpiperidiniumbromid (S. 139) mit conc. Ammoniak auf 200° (SCHOLTZ, *B.* 31, 1703). — Oel. Kp_{16}: 180—182°. — Sulfat. Nadeln. Leicht löslich.

Dinitrosoderivat $C_{13}H_{18}O_2N_4 = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.N(NO).CH_2.CH_2\\CH_2.N(NO).CH_2.CH_2\end{matrix}>CH_2$. *B.* Durch Einwirkung von $NaNO_2$ auf Pentamethylenxylylendiamin-Sulfat (s. o.) in stark gekühlter Lösung (SCH., *B.* 31, 1703). — Hellgefärbte Nadeln. Schmelzp.: 104° (unter Aufschäumen).

Bisbenzolsulfonylderivat $C_{25}H_{28}O_4N_2S_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.N(SO_2.C_6H_5).CH_2.CH_2\\CH_2.N(SO_2.C_6H_5).CH_2.CH_2\end{matrix}>CH_2$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 132° (SCH., *B.* 31, 1704).

Pentamethylenxylylendixylylendiammoniumchlorid $C_{29}H_{34}N_2Cl_2 =$ $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>\underset{Cl}{N}<\begin{matrix}CH_2——C_6H_4——CH_2\\CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}>\underset{Cl}{N}<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Durch Schütteln des analogen Dibromids (s. u.) mit AgCl (SCHOLTZ, *B.* 31, 1705). — $C_{29}H_{34}N_2Cl_2.PtCl_4$. Mikroskopische Nadeln. — $C_{29}H_{34}N_2Cl_2.2AuCl_3$. Nadeln.

Pentamethylenxylylendixylylendiammoniumbromid $C_{29}H_{34}N_2Br_2 =$ $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>\underset{Br}{N}<\begin{matrix}CH_2——C_6H_4——CH_2\\CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}>\underset{Br}{N}<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Durch Zufügen von 2 Mol. alkoholischer Kalilauge zur Lösung von 1 Mol. Pentamethylenxylylendiamin und 2 Mol. o-Xylylenbromid (Spl. Bd. II, S. 32) in Alkohol (SCH., *B.* 31, 1704). — Krystallmasse (aus $CHCl_3$ + Aether). Schmelzp.: 65°. Sehr hygroskopisch. Beständig gegen KOH; wird von feuchtem Silberoxyd in eine syrupöse, in Wasser leicht lösliche Ammoniumbase von stark alkalischer Reaction übergeführt. — Perbromid $C_{29}H_{34}N_2Br_6$. Krystallinisches gelbes Pulver (aus Alkohol + Wasser).

8. *Basen $C_{15}H_{24}N_2$ (*S. 864*).

2) ***2-o-Aminophenäthyl-5-Aethylpiperidin*** $\begin{matrix}C_2H_5.CH.CH_2.CH_2\\ \qquad CH_2.NH.CH.CH_2.CH_2.C_6H_4.NH_2\end{matrix}$. 2^2-Oxyderivat, o-Aminophenyl-β-Aethyl-α-Pipekolylalkin $C_{15}H_{24}ON_2 = N.C_5H_9(C_2H_5).CH_2.CH(OH).C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch Reduction von o-Nitrophenyl-β-Aethyl-α-Pikolyl-

alkin (S. 228) mit Natrium + Alkohol (CASTNER, *B.* 34, 1899). — Gelbes Oel. — $(C_{15}H_{24}ON_2.HCl)_2PtCl_4$. Krystalle (aus verdünnter Salzsäure). Schmelzp.: 125° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol. — $(C_{15}H_{24}ON_2.HCl)_2HgCl_2$. Gelber amorpher Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser. — $C_{15}H_{24}ON_2.HAuCl_4$. Dunkelgelb, amorph. Leicht löslich in Alkohol und verdünnter Salzsäure.

9. *Basen $C_{16}H_{26}N_2$ (*S. 864*).

S. 864, Z. 10 v. o. die Structurformel muss lauten:

$$CH_2{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \text{———} CH_2}{CH_2.CH(C_3H_7)}}{>}N.CH(CH_3).C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{CH-N}}{>}C.CH_3.$$

4) ***Propylpentamethylen-Xylylendiamin*** $C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-NH-CH_2-CH_2}{CH_2.NH.CH(C_3H_7).CH_2}}{>}CH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Xylylenconiiniumbromid (S. 139) mit Ammoniak auf 200° (im Rohre) (SCHOLTZ, *Ar.* 237, 210). — Gelbliches Oel. Kp_{36}: 215—218°. — Giebt mit salpetriger Säure eine ölige Nitrosoverbindung.

Bisbenzolsulfonylderivat $C_{28}H_{34}O_4N_2S_2$ = $C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-N(SO_2.C_6H_5)-CH_2-CH_2}{CH_2.N(SO_2.C_6H_5).CH(C_3H_7).CH_2}}{>}CH_2$. *B.* Durch Schütteln des in verdünnter wässeriger Kalilauge suspendirten Diamins mit Benzolsulfochlorid (SCH., *Ar.* 237, 211). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 117°.

10. 2-Phenyl-4,5-Diisobutylglyoxalidin $C_{17}H_{28}N_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2CH.CH_2.CH.NH}{(CH_3)_2CH.CH_2.CH.NH}{>}CH.C_6H_5$.

N,N'-Diphenylderivat $C_{29}H_{36}N_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2CH.CH_2.CH.N.C_6H_5}{(CH_3)_2CH.CH_2.CH.N.C_6H_5}{>}CH.C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Diisobutyläthylenanilin (Spl. Bd. II, S. 236) (EISNER, PRAECKER, *B.* 33, 3661). — Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 109°. Wird durch Säuren in Benzaldehyd und Diisobutyläthylenanilin gespalten.

Di-p-tolylderivat $C_{31}H_{40}N_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_4H_9.CH.N.C_6H_4.CH_3}{C_4H_9.CH.N.C_6H_4.CH_3}{>}CH.C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd und Diisobutyläthylendi-p-tolyldiamin (Spl. Bd. II, S. 267) (E., P., *B.* 33, 3663). — Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 154°. Löslich in Aether und Benzol, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

11. Dicamphanpiperazin $C_{20}H_{34}N_2$ =

```
                        H
        CH              N          C(CH3)
H2C  /      \   CH  /     \  CH  /        \  CH2
 |      C(CH3)2                |    C(CH3)2
H2C  \      /   CH  \     /  CH  \        /  CH2
        C               N          CH
        CH3             H
```

B. Aus Dihydrodicamphenpyrazin (S. 625) und Dicamphenpyrazin (S. 659) durch Na und siedenden Alkohol (DUDEN, PRITZKOW, *A.* 307, 227). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 147°. Mit Wasserdampf flüchtig. Fast unlöslich in Wasser. Ziemlich starke Base. Die Salze mit 1 Aequiv. Säure reagiren neutral, die mit 2 Aequiv. sauer. Bläut Lackmus. — $C_{20}H_{34}N_2.2HCl$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: über 275°. Sehr wenig löslich in Salzsäure. — Nitrat. Nadeln. Schmelzp.: 180° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich.

Dinitrosamin $C_{20}H_{32}O_2N_4$ = $C_{20}H_{32}[N(NO)]_2$. Grünlichgelbe Krystallblättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 215°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Wird durch Salzsäure leicht gespalten (D., P., *A.* 307, 230).

*Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-6}N_2$ (*S. 864*).

Vor 1. 1-Amino-1-α-Pyridylpropen(1)-säure(3) $C_8H_8O_2N_2$ = α-C_5H_4N-$C(NH_2):CH.CO_2H$

Aethylester $C_{10}H_{12}O_2N_2$ = $NC_5H_4.C(NH_2):CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von conc. Ammoniak auf α-Pyridoylessigester (S. 118) (PINNER, *B.* 34, 4239). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol unter Zusatz von verdünntem Ammoniak). Schmelzpunkt: 63°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. Wird durch Säuren zersetzt unter Bildung von Pyridoylessigester.

Vor 1. Hydrazinzimmtsäure $C_9H_{10}O_2N_2$ = $NH_2.NH.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$ *u. Derivate s. Hptw. Bd. II, S. 1421.*

2. *Camphopyrazolcarbonsäure $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_8H_{14}\left<\begin{array}{l}C.C.CO_2H \\ \quad\;\;\; >N \\ C.NH\end{array}\right.$ (*S. 864*).

Phenyl-Camphopyrazolcarbonsäuremethylester $C_{19}H_{22}O_2N_2$ = $C_8H_{14}\left<\begin{array}{l}C\text{———}C.CO_2.CH_3 \\ C.N(C_6H_5).N\end{array}\right.$. *B.* Beim Eindampfen von Campheroxalsäuremethylester-Phenylhydrazon (S. 463) mit Eisessig (Tingle, *Am.* **20**, 336). — Farblose Nadeln aus Ligroin. Schmelzp.: 80,5—81,5°.

F. *Basen $C_nH_{2n-8}N_2$ (*S. 864—893*).

Die aus den *Benzimidazolen* entstehenden Halogenalkylate der N-Alkylderivate, wie $C_6H_4\left<\begin{array}{l}N(CH_3)\\N\text{——}\end{array}\right>CH$ (mit CH_3 und J am N), liefern mit Alkalien die N,N'-Dialkyldihydrobenzimidazolole, wie $C_6H_4\left<\begin{array}{l}N(CH_3)\\N(CH_3)\end{array}\right>CH.OH$, welche als Pseudobasen jener quartären Ammoniumsalze anzusehen sind (O. Fischer, Rigaud, *B.* **35**, 1258).

Ueber Aufspaltung von zweifach N-alkylirten Benzimidazolen (N-Alkylbenzimidazol-Halogenalkylaten) durch Alkali vgl.: O. F., *B.* **34**, 931; O. F., R., *B.* **34**, 4202.

1. *Basen $C_6H_4N_2$ (*S. 865*).

Phenylenfurazan $C_6H_4ON_2 = C_6H_4\left<\begin{array}{l}N\\N\end{array}\right>O$ *s. Spl. Bd. III, S. 255.*

2. *Basen $C_7H_6N_2$ (*S. 865—869*).

1) ***Indazol*** $C_6H_4\left<\begin{array}{c}CH\\ \vdots \\ N\end{array}\right>NH$ (*S. 865—867*). *B.* Bei der Einwirkung von Alkohol, siedendem Wasser oder Bromwasserstoffsäure auf Indazoltriazolen (Spl. zu Bd. IV, S. 1558) (Bamberger, *B.* **32**, 1790, 1793). Aus diazotirtem o-Toluidin durch kalte Natronlauge (bei −15° bis −5°) [neben o-Toluolazoindazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1490) und viel Harz]; wird dem Niederschlag durch kalte verdünnte Salzsäure entzogen (B., v. Goldberger, *A.* **305**, 340). Aus Iz-3-Aminoindazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1149) durch Reduction mit Natrium und Alkohol (B., v. G.). Durch Reduction von N-Oxyindazol (S. 581) mit Zinn und Salzsäure in Alkohol (B., Demuth, *B.* **35**, 1895). Durch allmähliches Eintragen von 8 g Zinkstaub in eine siedende Lösung von 5 g Chlorindazol (s. u.) in 50 ccm conc. Salzsäure (E. Fischer, Seuffert, *B.* **34**, 797). — Schmelzp.: 148° (corr.).

Indazolderivate *s. auch sub Nr. 2 Isindazol (S. 581) und sub Nr. 4 Indiazen (S. 583).*

3-Chlorindazol $C_7H_5N_2Cl = C_6H_4\left<\begin{array}{c}CCl\\ \vdots \\ N\end{array}\right>NH$. *B.* Durch Einwirkung von conc. Salzsäure + Cu_2Cl_2 oder Kupferpulver auf Indazoltriazolen (Spl. zu Bd. IV, S. 1558) (Bamberger, *B.* **32**, 1786). Aus Indazoltriazolen-Chlorhydrat durch Verkochen mit Salzsäure (B., v. Goldberger, *A.* **305**, 356). Durch 4-stdg. Erhitzen von salzsaurer o-Hydrazinobenzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1287) mit der siebenfachen Menge Phosphoroxychlorid im Rohre auf 120° (E. Fischer, Seuffert, *B.* **34**, 796). — Nadeln aus Wasser. Schmelzpunkt: 148—148,5° (B., v. G.); 150° (E. F., S.). Sublimirt. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich löslich in heissem Wasser. Hat saure und basische Eigenschaften. Die Lösung in conc. Salzsäure wird durch Wasser gefällt. Giebt mit $AgNO_3$ und $HgCl_2$ schwer lösliche Niederschläge. Wird von Alkalien nur schwer angegriffen. Liefert bei gelindem Glühen mit Natronkalk viel Anilin. Wird von Zinkstaub + conc. Salzsäure zu Indazol reducirt.

Nitrosochlorindazol $C_7H_4ON_3Cl = C_6H_4\left<\begin{array}{c}CCl\\ \vdots \\ N\end{array}\right>N.NO$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 89—90° (corr.) (E. F., S., *B.* **34**, 797).

***Bz-Bromindazol** $C_7H_5N_2Br = C_6H_3Br\left<\begin{array}{c}CH\\ \vdots \\ N\end{array}\right>NH$ (*S. 865*). *B.* Bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Indazoltriazolen (Spl. zu Bd. IV, S. 1558), neben anderen Producten (Bamberger, *B.* **32**, 1791). — Wollige Nadeln (aus Wasser oder

[illegible] Eisessig und Benzol [illegible] in verdünnten [illegible]

[illegible] bei der Einwirkung von Brom- [illegible] neben anderen Producten [illegible] Schmelzp.: 144°. Mässig [illegible] Alkalilaugen, nicht [illegible]

[illegible] $= [illegible] >NH$ (S. 865). *Identisch mit der* [illegible] *B.* Bei der Einwirkung [illegible] (Spl. zu Bd. IV, S. 1558), neben anderen [illegible] Sublimirt in Nadeln.

[illegible] *B.* Durch Einwirkung von KJ auf in verdünnter Salzsäure [illegible] (Spl. zu Bd. IV, S. 1558) (BAMBERGER, [illegible]). Nadeln aus [illegible] Schmelzp.: [illegible]. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, [illegible] löslich in [illegible] Aether und Alkohol.

*6-Nitroindazol $C_7H_5O_2N_3 = O_2N.C_6H_3<\overset{CH}{\underset{N}{\cdot}}>NH$ (*S. 865—866*). Giebt mit Diazolat keinen Farbstoff (BAMBERGER, *A.* **305**, 299 Anm.).

2-Methyl-3-Chlorindazol $C_8H_7N_2Cl = C_6H_4<\overset{CCl}{\underset{N}{\cdot}}>N.CH_3$. *B.* Durch 4-stünd. Kochen von 5 g 3-Chlorindazol (S. 579) mit 25 g Methylalkohol, 8 g Kali und 9 g CH_3J (E. FISCHER, SEUFFERT, *B.* **34**, 798). — Oel. Kp_{764}: 268,5°. Nur sehr schwach basisch. Durch gelindes Glühen mit Natronkalk entsteht viel Methylanilin (E. F., S., *B.* **34**, 798).

*2-Phenylindazol $C_{13}H_{10}N_2 = C_6H_4<\overset{CH}{\underset{N}{\cdot}}>N.C_6H_5$ (*S. 866*). *B.* Durch Erhitzen von [illegible] (Spl. zu Bd. IV, S. 1451) mit 50%iger Schwefelsäure auf [illegible] H_2SO_4 über 130° unter vermindertem oder normalem Druck [im letzteren [illegible] (Spl. zu Bd. IV, S. 1403)] (FREUNDLER, *C. r.* **136**, 1137).

[illegible] nebst Aethyläther s. *Hptw. Bd. IV, S. 867.*

[illegible] Indazylbenzoësäuren, *Hptw. Bd. IV, S. 867 und Spl.* [illegible]

[illegible] $C_6H_4<\overset{CH}{\underset{N}{\cdot}}>N.CH_2.C_6H_5$. *B.* Durch Reduction von [illegible] conc. Salzsäure (E. FISCHER, BLOCHMANN, [illegible]) Sehr leicht löslich, ausser [illegible] aus Benzol. Schmelzp.: 157° (corr.).

[illegible] $N.CH_2.C_6H_5$. *B.* Durch [illegible] (Spl. zu Bd. IV, S. [illegible]) [illegible] (E. F., [illegible] **35**, 2318). — Prismen [illegible] 182—184°. Fast unlöslich [illegible]

[illegible] Schmelzp.: 67° [illegible]

[illegible] Erhitzen [illegible]

[illegible] (corr.). [illegible]

[illegible] Hptw. Bd. IV, S. [illegible]

N-Oxyindazol $C_7H_6ON_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH\\ \vdots \\ N\end{smallmatrix}>N.OH$. *B.* Bei der Einwirkung siedender Natronlauge auf o-Azidobenzaldoxim (Spl. zu Bd. IV, S. 1155), neben anderen Verbindungen (Bamberger, Demuth, *B.* **35**, 1891). — Weisse Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 139° bis 139,5° zu einer rothen Flüssigkeit. Leicht löslich in Alkohol, siedendem Benzol und siedendem Wasser, ziemlich schwer in Aether und Ligroïn, sehr wenig in Petroleumäther und kaltem Wasser. Natriumnitrit erzeugt in angesäuerter verdünnter Lösung eine dunkelorangerothe Lösung. $FeCl_3$ erzeugt in der mit ganz wenig Natron versetzten Lösung eine violettbraune Fällung, welche beim Schütteln mit Aether letzteren hell rothbraun färbt. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in Alkohol entsteht Indazol (B., D., *B.* **35**, 1895). — Saures Silbersalz $Ag.C_7H_5ON_2 + C_7H_6ON_2$. Bräunt sich bei ca. 190°, schmilzt bei 202,5–203,5° (unter Zersetzung).

Polymeres des N-Oxyindazols $(C_7H_6ON_2)_x$. *B.* Findet sich unter den Zersetzungsproducten des o-Azidobenzaldoxims (Spl. zu Bd. IV, S. 1155) durch heisse Natronlauge (B., D., *B.* **35**, 1898). — Gelbbraunes amorphes Pulver.

Nitroso-N-Oxyindazol $C_7H_5O_2N_3 = NO.C_6H_3<\begin{smallmatrix}CH\\ \vdots \\ N\end{smallmatrix}>N.OH$. *B.* Man versetzt die Lösung von N-Oxyindazol (s. o.) in Natronlauge mit 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ und giesst dann in eiskalte Salzsäure (B., D., *B.* **35**, 1894). — Rubinrothe Nadeln (aus Aceton + Petroleumäther). Sintert gegen 156°, verpufft bei 167° (Bad auf 155° vorgewärmt). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Aether, Chloroform und heissem Wasser, sehr wenig in Benzol, leicht in Alkalien. Aus der alkalischen Lösung durch Säuren fällbar.

Indazyl-o-Benzoësäure $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH\\ \vdots \\ N\end{smallmatrix}>N.C_6H_4.CO_2H$ (?). *B.* Bei der Reduction des o-Nitrobenzylalkohols (Spl. Bd. II, S. 642) mit Zinkstaub und Natronlauge in alkoholischer Lösung, neben anderen Producten (Freundler, *C. r.* **136**, 372). — Weisse Blättchen. Schmelzp.: 203–204°. Liefert bei der Oxydation mittels CrO_3 o-Azobenzoësäure (Hptw. Bd. IV, S. 1458).

2) ****Isindazol*** $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH\\NH\end{smallmatrix}>N$ (*S. 868*). **N-1-Phenylisindazolon** $C_{13}H_{10}ON_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\N(C_6H_5)\end{smallmatrix}>NH$. *B.* Durch Zufügen verdünnter $NaNO_2$-Lösung zu in stark gekühlter Salzsäure gelöstem a,b-o-Aminobenzoylphenylhydrazin (S. 427), neben etwas N-Anilinophentriazon (Spl. zu Bd. IV, S. 1553) (König, Reissert, *B.* **32**, 783, 787). — Bräunliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 209°. Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, Aceton und Benzol, ziemlich löslich in Aether, löslich in Alkalien. Wird von $KMnO_4$ zu Nitrosodiphenylamin-o-Carbonsäure (Spl. Bd. II, S. 782) oxydirt. — $Na.C_{13}H_9ON_2 + 5H_2O$. Gelbliche Kryställchen (aus wenig Wasser).

N-2-Methyl-N-1-Phenylisindazolon $C_{14}H_{12}ON_2 + H_2O = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO.N.CH_3\\N.C_6H_5\end{smallmatrix} + H_2O$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von N-1-Phenylisindazolon (s. o.) mit methylalkoholischer Kalilauge und CH_3J auf 100° (K., R., *B.* **32**, 789). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). Schmelzp.: 54–55°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzoyl-N-1-Phenylisindazolon $C_{20}H_{14}O_2N_2 = C_{13}H_9ON_2(CO.C_6H_5)$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 89°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser (König, Reissert, *B.* **32**, 789).

3) ****Benzimidazol, Methenyl-o-Phenylendiamin:*** (*S. 868–869*). *B.* Aus o-Phenylendiamin (S. 361) und Ameisenessigsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 166) (Béhal, D.R.P. 115334; *C.* **1900** II, 1141). Aus Dichlormethylformamidin-Chlorhydrat (Spl. Bd. I, S. 794) und o-Phenylendiamin in Benzol (Dains, *B.* **35**, 2503). — Giebt mit CH_3J bei 90–100° N-Methylbenzimidazol (S. 582), bei 140–150° dagegen N,N'-Dimethylbenzimidazoliumjodid (S. 582) (O. Fischer, Fussenegger, *B.* **34**, 936). Liefert mit alkalischem Diazobenzol keinen Azokörper (Bamberger *A.* **305**, 298 Anm.).

μ(2)-Chlorbenzimidazol $C_7H_5N_2Cl = C_6H_4<\begin{smallmatrix}NH\\N\end{smallmatrix}>CCl$. *B.* Aus o-Phenylenharnstoff (S. 365) und PCl_5 (Mascarelli, Recchi, *R. A. L.* [5] **9** II, 271). — Weisses Pulver (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: ca. 215°.

[illegible] B. Durch Oxydation [illegible] 1902 II, [illegible] Krystallwasser [illegible] in Alkohol, sehr wenig löslich in Aether, [illegible] in Wasser.

[illegible] B. Durch Oxydation [illegible] 1902 II. [illegible] — [illegible] schwer löslich in [illegible], sehr wenig in Aether, [illegible] in Wasser.

[illegible] B. Durch [illegible] N.N'-Dimethylbenz-[illegible] B. 34, [illegible] —

[illegible] B. Durch Reduction von [illegible] mit Sn + Salzsäure, [illegible] — Kp: oberhalb [illegible] Schmelzp. 243—244°.

N.N'-Dimethylbenz[illegible]CH. Zur Constitution [illegible] N.N'-Dimethyl-[illegible]

[illegible] B. Durch Einwirkung von [illegible] aus einer wässeriger Lösung [illegible] mit Silberoxyd entsteht eine alkalische Lösung, [illegible] dieser alkalischen Lösung [illegible] mit Aether ausgeschüttelt werden kann. — [illegible] zersetzt sich bei [illegible] — [illegible]salz [illegible] Nadeln aus verdünnter Salzsäure. Schmelzp. [illegible]° — N.N'-[illegible] B. Durch Erhitzen von Benzimidazol oder N-Methylbenzimidazol [illegible] auf [illegible]—120° (O. F., F., B. 34, 936). Schmelzp.: [illegible]

N-Phenylbenzimidazol [illegible] CH. B. Durch ca. 4-stdg. Kochen von [illegible] mit [illegible] Ameisensäure und Destilliren des Products [illegible] B. 34, [illegible] — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp. [illegible] in Wasser. — [illegible] HCl.HgCl₂. [illegible] aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 143—146.5° B. [illegible] — [illegible] Prismen oder Säulchen (aus verdünnter Salzsäure) [illegible] — Pikrat [illegible] Nadeln (aus verdünntem Alkohol), die sich nach [illegible] Stunden in der Flüssigkeit wieder lösen, worauf neugelbe kurze Säulen auskrystallisiren (O. F., F.).

1-Phenyl-6-Brombenzimidazol $C_{13}H_9N_2Br$ = [illegible] CH. B. Durch 3—4-stdg. Kochen von 2-Amino-5-Bromdiphenylamin [illegible] (S. 362—363) mit [illegible] wasserfreier Ameisensäure (J., [illegible], A 303, [illegible]). — Weisse, an der Luft sich schwach violett färbende Nadeln (aus Alkohol und Wasser). Schmelzp. [illegible]°. Löslich in verdünnten Mineralsäuren, nicht aber in Essigsäure. Die salzsaure Lösung der Base giebt mit $HgCl_2$ eine in weissen Nadeln krystallisirende Doppelverbindung. Conc. Salpetersäure fällt aus der salzsauren Lösung ein sehr wenig lösliches Nitrat in langen farblosen Nadeln.

1-Phenyl-6-Jodbenzimidazol $C_{13}H_9N_2J = JC_6H_3<^{N(C_6H_5)}_{N}>CH$. *B.* Durch 3—4-stdg. Kochen von (3 g) 2-Amino-5-Joddiphenylamin (S. 363) mit (30 g) wasserfreier Ameisensäure (J., Fertsch, Heubach, *A* 303, 337). — Weisse Nadeln (aus Benzol oder aus Alkohol und Wasser), die sich leicht etwas violett färben. Schmelzp. 161°. Leicht löslich in Mineralsäuren. Die salzsaure Lösung liefert mit $HgCl_2$ weisse Nadeln einer Doppelverbindung.

Jodmethylat des N-Phenylbenzimidazols $C_{14}H_{13}N_2J = C_6H_4<^{N(C_6H_5)}_{N(CH_3.J)}>CH$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von 10 g N-Phenylbenzimidazol (S. 582) und 10 g CH_3J in 20 ccm Holzgeist auf 130° (O. F., R., *B.* **34**, 4204). — Blättchen aus Wasser. Schmelzpunkt: 200°. Wird von Natronlauge in N-Phenyl-N'-Methyldihydrobenzimidazolol (S. 571) umgewandelt.

N-p-Tolylbenzimidazol $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_4<^{N(C_6H_4.CH_3)}_{N}>CH$. *B.* Durch Kochen des 2-Amino-4'-Methyldiphenylamins (S. 364) mit der zehnfachen Menge wasserfreier Ameisensäure (J., Lischke, *A.* **303**, 378). — Dickflüssige Masse. — $C_{14}H_{12}N_2.HCl.HgCl_2$. Nadeln (aus heissem salzsäurehaltigen Wasser). Schmelzp.: 160°. — Pikrat. Strahlige Krystalldrusen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 163—164°.

Benzimidazolon $C_7H_6ON_2 = C_6H_4<^{NH}_{NH}>CO$ s. **o-Phenylenharnstoff**, *Hptw. Bd. IV, S. 559 und Spl. Bd. IV, S. 365.*

5-Aethoxybenzimidazolon $C_9H_{10}O_2N_2 = C_2H_5O \cdot C_6H_3<^{NH}_{NH}>CO$. *B.* Durch Einwirkung von Phosgen auf in Eisessig gelöstes o-Aminophenetidin (Hptw. Bd. II, S. 728, Z. 6 v. o.) (Cohn, *B.* **32**, 2240). — Blättchen (aus Alkohol + Wasser). Schmelzp.: 266° bis 268°. Sehr wenig löslich. Unlöslich in Säuren, leicht löslich in Alkalien.

4) ***Indiazen*** $C_6H_4<^{CH_2}_{N}>N$. **Indiazonoxim** $C_7H_5ON_3 = C_6H_4<^{C(:N.OH)}_{N}>N$. *B.* Bei der Einwirkung von Nitrit auf eine stark salzsaure Lösung von o-Aminobenzaldoxim (Bamberger, Demuth, *B.* **34**, 1331). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 160° bis 160,5° (corr.) unter Zersetzung. Liefert beim Erwärmen mit Wasser oder Aetzlaugen o-Azidobenzaldehyd.

4,7-Dichlorindiazonoxim $C_7H_3ON_3Cl_2$ = [Formel: Benzolring mit Cl, C:N.OH, N, N, Cl]. *B.* Man behandelt 3,6-Dichlor-2-Aminobenzaldoxim (Spl. Bd. III, S. 39) mit Nitrit und Essigsäure (B., D., *B.* **34**, 1323). — Goldbroncefarbige Nadeln aus Xylol. Schmelzp.: 168.5° (corr.) (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem Benzol, heissem Alkohol und heissem Xylol, ziemlich leicht in heissem Wasser, schwer in Ligroïn. Bei der Einwirkung von kochendem Wasser oder Aetzalkalien entsteht Dichlor-o-Azidobenzaldehyd.

x,x-Dibromindiazonoxim $C_7H_3ON_3Br_2 = C_6H_2Br_2<^{C:N.OH}_{N}>N$. *B.* Bei der Einwirkung von Nitrit und Essigsäure auf x,x-Dibrom-2-Aminobenzaldoxim vom Schmelzp.: 169° (Spl. Bd. III, S. 39) (B., D., *B.* **34**, 1327). — Gelbe Nadeln (aus Benzol), welche bei 178° sintern und bei 182° (corr.) detoniren. Leicht löslich in Xylol, schwer in Aceton und Alkohol.

5) ***Base*** $C_7H_6N_2$ von der Formel I. **Cinchomeronimidin** $C_7H_6ON_2$ = Formel II. *B.* Durch Eintragen von 8 g Cinchomeronimid in ein auf 0° abgekühltes Gemisch von 80 ccm rauchender Salzsäure und 30 g Zinnschwamm (Gabriel, Colman, *B.* **35**, 2845). — Gelbliche Nadeln aus Aceton oder Essigester; derbe Prismen mit $1H_2O$ aus lauwarmem Wasser. Sintert wasserfrei bei 192°, schmilzt bei 199—200°. Wird von HJ + P bei 180° zu Merimin (S. 570—571), 4-Methylpyridincarbonsäure(3) und einem Gemisch von Monomethyl- und Dimethyl-Pyridin reducirt. Liefert mit salpetriger Säure das Isonitrosoderivat (s. u.). — $C_7H_6ON_2.HCl + H_2O$. Prismen. Wird bei 100° wasserfrei, verfärbt sich bei ca. 225°, sintert bei 243°, schmilzt bei 248—250°. — $C_7H_6ON_2.HSnCl_3 + H_2O$. Spiesse. — $2C_7H_6ON_2.H_2PtCl_6$. Bernsteingelbe oktaëderähnliche Krystalle. Schwer löslich. — Pikrat. Nadeln und Schuppen. Färbt sich bei etwa 200° dunkel, ohne bis 250° zu schmelzen.

Formel I. [Pyridinring mit $-CH_2$, $CH>N$; N] Formel II. [Pyridinring mit $-CH_2$, $-CO>NH$; N]

Isonitrosoderivat, Cinchomeronhydroximimid $C_7H_5O_2N_3 = NC_5H_3<^{C(:NOH)}_{CO}>NH$. *B.* Durch allmähliches Zufügen von 0,4 g Kaliumnitrit zu einer Lösung von 0,6 g Cinchomeronimidin-Chlorhydrat (s. o.) in 5 ccm Wasser (G., C., *B.* **35**, 2851). — Mikrokrystallinisches Krystallpulver (aus 1000 Thln. Wasser). Schmilzt noch nicht bei 260°,

b) *p-Tolyldihydrochinazolin (*S. 875*). {*B.* .... Reduction .... o-Nitrobenzylformo-p-Toluid .... (PAAL, BUSCH, *B.* **22**, 2695}; D.R.P. 51712; *Frdl.* II, 126). Bei Einwirkung von Ameisensäure auf o-Aminobenzyl-p-Toluidin (Htw. Bd. IV, S. 627) (P., D.R.P. 52614; *Frdl.* II, 126).

2-Ketotetrahydrochinazolin $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.NH}{NH.CO}$ *und Derivate, s. Hptw. Bd. IV, S. 631 bis S. 632.*

Thiontetrahydrochinazolin $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.CS}{CH_2.NH}$ *und Derivate, s. Hptw. Bd. IV, S. 633, Z. 7 v. u. bis S. 634, Z. 4 v. u. und Spl. Bd. IV S. 409.*

6) ****Dihydrophtalazin*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:N}{CH_2.NH}$ (*S. 875*). **Dichlordimethoxylderivat** *siehe* **Dichlordihydroopiazin**, *Hptw. Bd. II, S. 1942.*

8) ****Methenyl-3,4-Toluylendiamin, m-Tolimidazol*** $CH_3\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}>CH$ (*S. 876*). ***N-Methylderivat, Methylmethenyltoluylendiamin** $C_9H_{10}N_2$ (*S. 876*).

a) *„3-Methylderivat", 3,5-Dimethylbenzimidazol $H_3C\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(CH_3)}>CH$ (*S. 876*).

Jodmethylat $C_{10}H_{13}N_2J = CH_3.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)(J)}{N(CH_3)}>CH$. *B.* Durch 4—5-stdg. Erhitzen von 1 Thl. m-Tolimidazol (Hptw. Bd. IV, S. 876) mit je 2 Thln. CH_3J und $CH_3.OH$ auf 140—150° (O. FISCHER, RIGAUD, *B.* **35**, 1261). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 227°. Durch Silberoxyd entsteht N,N'-Dimethyl-m-Dihydrotolimidazolol (S. 573). — Entsprechendes Chlorid. *B.* Aus dem Jodid durch Erwärmen mit AgCl in Wasser oder durch Eindampfen von N,N'-Dimethyl-m-Dihydrotolimidazolol mit Salzsäure. Nadeln (aus conc. wässeriger Lösung). Schmelzp.: 275°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Nadeln. Schmelzp.: 220°. — $(C_{10}H_{13}N_2Cl)_2PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 262°. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser. — $C_{10}H_{13}N_2Cl.AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 160°.

b) *„4-Methylderivat", 1,5-Dimethylbenzimidazol: $H_3C\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N.CH_3}{N}>CH$ (*S. 876*). *B.* {.... (*B.* **30**, 3120}; PINNOW, SÄMANN, *B.* **32**, 2186). Als Nebenproduct aus 3-Nitro-Dimethyl-p-toluidin, wenn bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure die Temperatur über 42° steigt (P., *J. pr.* [2] **63**, 356; vgl. auch *J. pr.* [2] **65**, 579). — Tartrat $C_9H_{10}N_2.C_4H_6O_6.2H_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 187,8—188°. Schwer löslich (charakteristisch).

Chlormethylat $C_{10}H_{13}N_2Cl = CH_3.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)}{N(CH_3)(Cl)}>CH$. Nadeln (aus Alkohol + Aceton). Schmelzp.: 228—229° (P., S., *B.* **32**, 2187). Wird von $KMnO_4$ zu 1,3-Dimethylbenzimidazolon(2)-Carbonsäure(5) (S. 595) oxydirt.

Jodmethylat $C_{10}H_{13}N_2J = CH_3.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)}{N(CH_3)(J)}>CH$. *B.* Aus 1,5-Dimethylbenzimidazol und CH_3J in Benzol bei 100° (P., S., *B.* **32**, 2187). — Nadeln.

Jodäthylat des 3-Aethyl-5-Methylbenzimidazols $C_{12}H_{17}N_2J = C(CH_3):CH.C\,N(C_2H_5)$ / $CH\quad CH—C.N(C_2H_5)(J)$ $>CH$. *B.* Durch 10—12-stdg. Erhitzen von m-Tolimidazol (Hptw. Bd. IV, S. 876) mit C_2H_5J und etwas Alkohol auf 150° (O. F., R., *B.* **35**, 1265). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 129°.

3-Phenyl-5-Methylbenzimidazol $C_{14}H_{12}N_2 = H_3C\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(C_6H_5)}>CH$. *B.* Durch Kochen des 2-Amino-5-Methyldiphenylamins mit 10 Thln. wasserfreier Ameisensäure (JACOBSON, LISCHKE, *A.* **303**, 373). — Klare, beim Erkalten zähflüssig werdende Flüssigkeit (nach der Destillation im Vacuum). — $2C_{14}H_{12}N_2.HCl.2HgCl_2$. Nadeln (aus heissem Wasser) Schmelzp.: 169°. — Pikrat. Täfelchen. Schmelzp.: 198—200°.

5-Methylbenzimidazolon, o-Toluylenharnstoff $C_8H_8ON_2 = CH_3\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}>CO$ *s. S. 406.*

1,3,5-Trimethylbenzimidazolon $C_{10}H_{12}ON_2 = H_3C \cdot C_6H_3 <\!\!{}^{N(CH_3)}_{N(CH_3)}\!\!> CO$ s. S. 476—477.

6-Methylbenzimidazolthion, o-Toluylenthioharnstoff $C_8H_8N_2S = H_3C \cdot C_6H_3 <\!\!{}^{NH}_{NH}\!\!> CS$ s. Hptw. Bd. IV, S. 614, Z. 15 v. u.

1-Aethylderivat s. Hptw. Bd. IV, S. 614, Z. 5 v. u.

1-p-Tolylderivat s. Hptw. Bd. IV, S. 615, Z. 15 v. o.

ν) °a-Methylbenzimidazol, 2-Methylbenzimidazol, Aethenyl-o-phenylendiamin $C_6H_4 <\!\!{}^{NH}_{N}\!\!> C.CH_3$ (S. 876—879). *B.* Durch langsames Erhitzen auf 170—175° von Diacetyl-o-Phenylendiamin in Gegenwart von wasserfreier Oxalsäure (MANTELLI, GALLOBI, G. 31 I, 21). — Liefert mit 2 Mol. Brom ein Tetrabromproduct von der Zusammensetzung $C_6H_3Br <\!\!{}^{NBr}_{NH}\!\!> CBr.CH_3$, HBr (S. 572). Bei längerem Stehen mit einer Lösung von 1 Mol. Brom in Eisessig entsteht 2-Methyl-4-Brombenzimidazol (s. u.). Bromiren mit 2 Mol. Brom in kalter alkalischer Lösung ergiebt 2-Methyl-4,6-Dibrombenzimidazol (S. 587). Erschöpfende Bromirung in alkoholischer Lösung liefert 2-Methyletrabrombenzimidazol (S. 587) (BACZYNSKI, NIEMENTOWSKI, C. 1902 II, 940).

°N-Methylderivat, 1,2-Dimethylbenzimidazol $C_9H_{10}N_2 = C_6H_4 <\!\!{}^{N(CH_3)}_{N}\!\!> C.CH_3$ (S. 876, Z. 17 v. u.). *B.* Durch ½-stdg. Erhitzen von o-Acetaminodimethylanilin mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid auf 160° (PINNOW, B. 32, 1669).

Chlormethylat $C_{10}H_{13}N_2Cl = C_6H_4 <\!\!{}^{N(CH_3)}_{N(CH_3Cl)}\!\!> C.CH_3$. Prismen aus Alkohol, die 2 Mol. H_2O enthalten, von welchen eines unter 100°, das zweite langsam bei 110—120°, schnell bei 140—150° entweicht. Sintert bei 204°, wird dann wieder fest und schmilzt bei 225—230°. Wird von $KMnO_4$ zu N,N'-Dimethylbenzimidazolon oxydirt (P., SÄMANN, B. 32, 2188).

°N-Aethylderivat, Aethenyl-Aethylphenylendiamin, 1-Aethyl-2-Methylbenzimidazol $C_{10}H_{12}N_2 = C_6H_4 <\!\!{}^{N(C_2H_5)}_{N}\!\!> C.CH_3$ (S. 876, Z. 4 v. u.). Specifisches Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL, Ph. Ch. 22, 373.

1,2-Dimethyl-5-Chlorbenzimidazol $C_9H_9N_2Cl$ = (Cl·C_6H_3 mit N.CH₃ und N, >C.CH₃). *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 4-Chlor-2-Aminodimethylanilin (S. 362) mit Essigsäureanhydrid auf 145—160° (PINNOW, B. 31, 2985). — Prismen aus CS_2; Nadeln aus Benzol-Ligroïn. Schmelzp.: 130—131°. Leicht löslich. — Chlorhydrat. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in conc. Salzsäure. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Nadeln. Schmelzp.: 277—278°.

°Aethenylbromphenylendiamin, 2-Methylbrombenzimidazol $C_8H_7N_2Br$ = $C_6H_3Br <\!\!{}^{NH}_{N}\!\!> C.CH_3$ (S. 877). a) °5-Bromderivat (S. 877, Z. 10 v. o.) (Br·C_6H_3 <NH, N> C.CH₃). Schmelzp.: 218° (BACZYNSKI, NIEMENTOWSKI, C. 1902 II, 940). — °$C_8H_7N_2Br.HCl + H_2O$. Tafeln. Schmelzp.: 260° (unter Zersetzung). — $(C_8H_7N_2Br.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 260° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser. — $C_8H_7N_2Br.HCl.AuCl_3 + H_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 237°. — °$C_8H_7N_2Br.HNO_3$. Nadeln. Zersetzungspunkt: 212°.

b) 4-Bromderivat: (C₆H₃ mit NH, N >C.CH₃, Br). *B.* Beim Kochen des Tribrom-2-Methyldihydrobenzimidazol-Bromhydrats (S. 572) mit wasserfreiem Benzol oder Anilin oder bei Behandlung desselben mit einer wässerigen KJ-Lösung (B., N., C. 1902 II, 940), bei längerem Stehen von 2-Methylbenzimidazol mit einer Lösung von 1 Mol. Brom in Eisessig (B., N.), bei der Reduction von 2-Methyl-4,6-Dibrombenzimidazol (S. 587) mit Zinkstaub und Eisessig (B., N.). — Blättchen. Schmelzp.: 210—211°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, löslich in siedendem Wasser und in Alkalilaugen, durch CO_2 daraus fällbar. Wird durch Kochen mit Zinkstaub und Eisessig in 2-Methylbenzimidazol zurückverwandelt. — $C_8H_7N_2Br.HCl + H_2O$. Weisse Blättchen. Zersetzungstemperatur: 280—285°. Sehr leicht

löslich in Wasser. — $(C_8H_7N_2Br.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Goldgelbe Nadeln. Zersetzungspunkt: 273—275°. — $C_8H_7N_2Br.HNO_3$. Nadeln. Zersetzungspunkt: 215°.

2-Methyldibrombenzimidazol $C_8H_6N_2Br_2 = C_6H_2Br_2{<}^{N}_{NH}{>}C.CH_3$. a) 4,6-Dibromderivat:
B. Durch Behandeln des Tribrom-2-Methyldihydrobenzimidazol-Bromhydrats (S. 572) mit Wasser (B., N., *C.* **1902** II, 940). Durch Kochen des Tetrabrom-2-Methyldihydrobenzimidazol-Bromhydrats (S. 572) mit Benzol oder durch Behandeln desselben mit KJ-Lösung (B., N.). Durch Bromiren des 2-Methylbenzimidazols mit 2 Mol. Brom in kalter alkalischer Lösung (B., N.) — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 238°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether, unlöslich in Wasser, löslich in Alkalilauge, durch CO_2 daraus fällbar. Wird durch Zinkstaub in Eisessiglösung zu 2-Methyl-4-Brombenzimidazol (s. o.) reducirt. Liefert bei der Bromirung mit 1 Mol. Brom in wässeriger alkalischer Lösung 2-Methyl-4,6,x-Tribrombenzimidazol (s. u.). Erschöpfende Bromirung in alkoholischer Lösung liefert 2-Methyltetrabrombenzimidazol (s. u.). Liefert mit Phtalsäureanhydrid ein Phtalon, mit Benzaldehyd 2-Styryl-Dibrombenzimidazol (S. 688). — $C_8H_6N_2Br_2.HCl$. Weisse Nadeln. — $(C_8H_6N_2Br_2.HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nadeln, die bis 300° unverändert bleiben. — $C_8H_6N_2Br_2.HBr + 3H_2O$. Weisse Nadeln. Schwer löslich in heissem Wasser. Zersetzungspunkt: 265°. — $C_8H_6N_2Br_2.2HNO_3$. Weisse Platten. Zersetzungspunkt: 300°.

b) 5,7-Dibromderivat:
B. Aus 2-Methyl-5,7-Dibrom-2,3-Endooxydihydrobenzimidazol (s. u.) und Essigsäureanhydrid (B., N., *C.* **1902** II, 940). — Blätter, die bei 230° erweichen und bei 236° schmelzen. Liefert bei erschöpfender Bromirung in alkoholischer Lösung 2-Methyltetrabrombenzimidazol (s. u.). — $C_8H_6N_2Br_2.HBr$. Blättchen. Zersetzungspunkt: 290°. — $C_8H_6N_2Br_2.HNO_3$. Weisse Nadeln. Zersetzungspunkt: 194°.

2,3-Oxyd, 2-Methyl-5,7-Dibrom-2,3-Endooxydihydrobenzimidazol $C_8H_6ON_2Br_2$ =
B. Durch Reduction von 4,6-Dibrom-2-Nitroacetanilid (Hptw. Bd. II, S. 366) mit $SnCl_2$ + HCl (B., N., *C.* **1902** II, 940). — Rhombische Tafeln, die bei 255° erweichen und bei 269° schmelzen. Sehr wenig löslich in organischen Solventien. Liefert mit Essigsäureanhydrid 2-Methyl-5,7-Dibrombenzimidazol (s. o.). — $K.C_8H_5ON_2Br_2$. — $C_8H_6ON_2Br_2.HCl$. Nadeln, die bei 320° erweichen und bei 350° zersetzlich sind. — $C_8H_6ON_2Br_2.2NO_3H$. Blassgelbe Platten. Zersetzungspunkt: 130—135°.

2-Methyl-4,6,x-Tribrombenzimidazol $C_8H_5N_2Br_3 = C_6HBr_3{<}^{N}_{NH}{>}C.CH_3$. *B.* Bei Behandlung des Tetrabrom-2-Methyldihydrobenzimidazol-Bromhydrats (S. 572) mit heissem Wasser (B., N., *C.* **1902** II, 940). Bei der Bromirung des 2-Methyl-4,6-Dibromimidazols (s. o.) mit 1 Mol. Brom in warmer alkalischer Lösung (B., N.). — Weisse Kryställchen. Schmelzp.: 273—278°. Schwer löslich in heissem Alkohol, sehr wenig in Aether, unlöslich in Wasser, löslich in Alkalilauge, durch CO_2 daraus fällbar. Wird durch Zinkstaub und Eisessig zu 2-Methyl-4-Brombenzimidazol (S. 586) reducirt. — $C_8H_5N_2Br_3.HCl + H_2O$. Weisse, in Wasser schwer lösliche Nadeln, die sich bei 260° dunkel färben und bei 280° unter Zersetzung schmelzen. — $C_8H_5N_2Br_3.HNO_3$. Weisse Nadeln. Schmelzpunkt: 313°. Sehr wenig löslich in Wasser.

2-Methyltetrabrombenzimidazol $C_8H_4N_2Br_4 = C_6Br_4{<}^{N}_{NH}{>}C.CH_3$. *B.* Durch Kochen des Pentabrom-2-Methyldihydrobenzimidazol-Bromhydrats (S. 572) mit Wasser oder durch erschöpfende Bromirung des 2-Methylbenzimidazols oder eines seiner Bromsubstitutionsproducte (S. 586—587) in alkoholischer Lösung (B., N., *C.* **1902** II, 940). — Grobkrystallinische weisse Körner. Schmelzp.: 317°. Sehr wenig löslich in organischen Solventien, unlöslich in Wasser, löslich in Alkalilauge, durch CO_2 daraus fällbar. Liefert mit Phtalsäureanhydrid ein Phtalon, mit Benzaldehyd 2-Styryl-Tetrabrombenzimidazol (S. 688). — $C_8H_4N_2Br_4.HCl$. Weisse, in Wasser sehr wenig lösliche Nadeln, die sich bei 260° dunkel färben und bei 278—280° unter Zersetzung schmelzen. — $C_8H_4N_2Br_4.HNO_3$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 313° (ohne Zersetzung).

2-Methyl-5- oder 6-Aethoxybenzimidazol $C_{10}H_{12}ON_2 = C_2H_5O.C_6H_3{<}^{NH}_{N}{>}C.CH_3$. *B.* Durch 1—2-stdg. Kochen von o-Aminophenetidin (Hptw. Bd. II, S. 723, Z. 6 v. o.) mit Eisessig, Natriumacetat und einigen Tropfen Essigsäureanhydrid, neben einem blauen

Farbstoff (G. COHN, *B.* **32**, 2240). — Krystalle (aus viel Wasser). Schmelzp.: 149—150°. Ohne Zersetzung destillirbar. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in heissem Benzol, sehr wenig in Petroleumäther. — Giebt mit Phtalsäureanhydrid ein Phtalon, das sich aus 20 Thln. Anilin in goldglänzenden, schwer löslichen Blättchen abscheidet, die sich beim Erhitzen bräunen, ohne bis 300° zu schmelzen. — Chlorhydrat. Weisses Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser. Schmeckt bitter. Physiologische Untersuchung: BAYER & Co., *B.* 32, 2242.

N-Methylderivat, 1,2-Dimethyl-5- oder 6-Aethoxybenzimidazol $C_{11}H_{14}ON_2$ = $C_2H_5O.C_6H_3{<}^{N.CH_3}_{N:C.CH_3}$. *B.* Aus 2-Methyl-5- oder 6-Aethoxybenzimidazol (s. o.), CH_3J und Holzgeist bei 100° (G. C., *B.* **32**, 2242). — Nädelchen (aus sehr verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 102°. Schmeckt etwas bitter. — Jodhydrat. Nadelbüschel. Mässig löslich in Wasser. — Pikrat. Niederschlag. Schmelzp.: 222°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

2-Phenoxymethyl-5- oder 6-Aethoxybenzimidazol $C_{16}H_{16}O_2N_2$ = $C_2H_5.O.C_6H_3{<}^{NH}_{N}{>}C.CH_2.O.C_6H_5$. *B.* Aus Phenoxyessigsäure (Spl. Bd. II, S. 362) und o-Aminophenetidin (Hptw. Bd. II, S. 723, Z. 6 v. o.) bei 140—160° (G. C., *J. pr.* [2] **63**, 188). — Blättchen. Schmelzp.: 168—169°. Leicht löslich in Methylalkohol. — Chlorhydrat. Weisse Flocken. Schwer löslich in Salzsäure. — Sulfat. Flocken. Sehr wenig löslich in Wasser. — Pikrat. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 211—212°. Leicht löslich in Alkohol.

2-p-Kresoxymethyl-5- oder 6-Aethoxybenzimidazol $C_{17}H_{18}O_2N_2$ = $C_2H_5.O.C_6H_3{<}^{NH}_{N}{>}C.CH_2.O.C_6H_4.CH_3$. Blättchen (aus Aceton-Petroleumäther und verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 145—146° (G. C., *J. pr.* [2] **63**, 189). — Pikrat. Krystallinischer Niederschlag aus Alkohol. Schmelzp.: ca. 226—227°. Schwer löslich in Alkohol.

2-Thymoxymethyl-5- oder 6-Aethoxybenzimidazol $C_{20}H_{24}O_2N_2$ = $C_2H_5.O.$

C_3H_7

$C_6H_3{<}^{NH}_{N}{>}C.CH_2.O\cdot\langle\quad\rangle\cdot$ Krystalle aus Aether-Ligroïn. Schmelzp.: 84—86°.

CH_3

Mässig löslich in Ligroïn (G. C., *J. pr.* [2] **63**, 189). — Chlorhydrat. Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). Schmelzp.: 208° (aus Alkohol). — Pikrat. Schmelzp.: 194°.

2-Carvacroxymethyl-5- oder 6-Aethoxybenzimidazol $C_{20}H_{24}O_2N_2$ = $C_2H_5.O.$

CH_3

$C_6H_3{<}^{NH}_{N}{>}C.CH_2.O\cdot\langle\quad\rangle\cdot$ Krystalle aus Aether-Petroleumäther. Schmelzp.: 124°

C_3H_7

bis 125° (G. C., *J. pr.* [2] **63**, 190). — Pikrat. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 204°.

2-Naphtoxymethyl-5- oder 6-Aethoxybenzimidazol $C_{20}H_{18}O_2N_2$ = $C_2H_5.O.C_6H_3{<}^{NH}_{N}{>}C.CH_2.O.C_{10}H_7$. a) α-Naphtolderivat. *B.* Aus o-Aminophenetidin (Hptw. Bd. II, S. 723, Z. 6 v. o.) und α-Naphtoxyessigsäure (Hptw. Bd. II, S. 858) (G. C., *J. pr.* [2] **63**, 191). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 190°. Sehr wenig löslich in Benzol. — Pikrat. Schmelzp.: 227—228°. Schwer löslich in Alkohol.

b) β-Naphtolderivat. *B.* Aus o-Aminophenetidin und β-Naphtoxyessigsäure (Spl. Bd. II, S. 522), neben einer in Methylalkohol schwer löslichen Verbindung (G. C., *J. pr.* [2] **63**, 191). — Krystalle aus Methylalkohol-Benzol. Schmelzp.: 163—165°. Wandelt sich leicht in einen orangefarbenen Farbstoff um. — Chlorhydrat. Schmelzp.: ca. 231°. — Pikrat. Zersetzt sich bei 249—250°.

2-Guajakoxymethyl-5- oder 6-Aethoxybenzimidazol $C_{17}H_{18}O_3N_2$ = $C_2H_5.O.C_6H_3{<}^{NH}_{N}{>}C.CH_2.O.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Aus o-Aminophenetidin (Hptw. Bd. II, S. 723, Z. 6 v. o.) und Guajakolglykolsäure (Spl. Bd. II, S. 522) (G. C., *J. pr.* [2] **63**, 190). — Nädelchen. Schmelzp.: 122—123°. — Chlorhydrat. Nadeln aus Wasser. — Pikrat. Grünliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 173—174° (bei langsamem Erhitzen).

2-Eugenoxymethyl-5- oder 6-Aethoxybenzimidazol $C_{20}H_{22}O_3N_2$ = $C_2H_5.O.C_6H_3{<}^{NH}_{N}{>}C.CH_2.O.C_6H_3(C_3H_5)(O.CH_3)$. Nadeln. Schmelzp.: 75—76° (G. C., *J. pr.* [2] **63**, 190). — Pikrat. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 125°.

2-Methyl-4,5- oder 5,6- oder 6,7-Dimethoxybenzimidazol $C_{10}H_{12}O_2N_2$ = $(CH_3.O)_2C_6H_2<\begin{array}{c}NH\\N\end{array}>C.CH_3$. *B.* Bei Einwirkung von Essigsäure auf 3,4- oder 4,5-Diaminoveratrol (Spl. Bd. II, S. 561) (MOUREU, *C. r.* **125**, 33). — Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Aether. Die wässerige Lösung giebt mit $PtCl_4$ und Pikrinsäure Niederschläge.

S. 877, Z. 3 v. u. die Structurformel muss lauten: $C_6H_4<\begin{array}{l}CH_2.C:N.C_6H_5\\NH.O\end{array}$.

S. 878, Z. 13 v. u. füge hinzu: „vgl. Gabriel, B. **29**, *1300 Anm.".*

S. 878, Z. 7 v. u. hinter „G., P." füge hinzu: „vgl. Cassirer, B. **25**, *3029".*

11) ***1,2-Dihydrochinazolin*** $C_6H_4<\begin{array}{l}NH.CH_2\\CH:N\end{array}$. **2,2-Dichlor-3(N)-Phenyl-4-Ketotetrahydrochinazolin** $C_{14}H_{10}ON_2Cl_2 = C_6H_4<\begin{array}{l}NH.CCl_2\\CO.N.C_6H_5\end{array}$. *B.* Aus 2-Chlor-3-Phenyl-4-Ketodihydrochinazolin (S. 598) und trockener Salzsäure (MAC COY, *Am.* **21**, 152). — Weisse, bei 140° schmelzende Substanz. Zerfällt mit Wasser wieder in HCl und Chlorphenylketodihydrochinazolin.

12) ***Dihydrochinoxalin.*** **Oxyderivat** *s. Hptw. Bd. IV, Z. 877, Z. 23 v. u.*

13) ***2-Aminoindol*** $C_6H_4<\begin{array}{c}CH\\NH\end{array}>C.NH_2$. **N-Carboxäthylderivat, α-Indolurethan** $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4<\begin{array}{c}CH\\NH\end{array}>C.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Azid der Indolcarbonsäure(2) (S. 172) durch Kochen mit absolutem Alkohol, neben harzartigen Massen (PICCININI, SALMONI, *G.* **32** I, 253). — Farblose Prismen (aus Petroleumäther), die sich leicht in einen violett färbenden Körper verwandeln. Schmelzp.: 110°. Liefert mit salpetriger Säure ein Nitrosoproduct. Zersetzt sich bei Behandlung mit Alkalien oder Säuren in harzartige Massen und Ammoniak.

14) ***6-Aminoindol*** $H_2N\cdot C_6H_3<\begin{array}{c}CH\\NH\end{array}>CH$. **Aminooxindol** $NH_2.C_6H_3<\begin{array}{c}CH_2\\NH\end{array}>CO$ *siehe Hptw. Bd. II, S. 1321, Z. 13 v. u.*

15) ***Aminopyrinden*** $C_5H_3N<\begin{array}{l}CH_2\\C.NH_2\end{array}>CH$. **N-Phenylchlorketoderivat** *s. Hptw. Bd. IV, S. 246, Z. 7 v. u.*

Verbindungen $C_8H_8ON_2$. a) **Amino-Benzisoxazin** $C_6H_4<\begin{array}{l}N{-}C.NH_2\\CH_2.O\end{array}$ = $C_6H_4<\begin{array}{l}NH.C:NH\\CH_2.O\end{array}$ *s.* **Pheno-2-Iminohexaoxazan,** *Hptw. Bd. IV, S. 874.*

Anilino-Benzisoxazin *s.* **Phenyliminocumazon,** *Hptw. Bd. IV, S. 874.*

b) **1,2-Endooxy-2-Methyldihydrobenzimidazol** $C_6H_4<\begin{array}{l}NH.C.CH_3\\N{-}O\end{array}$. **Dibromderivat** *s.* **2-Methyl-5,7-Dibrom-2,3-Endooxydihydrobenzimidazol** *S. 587.*

Verbindungen $C_8H_8N_2S$. a) **Phenylthiobiazolin** $\begin{array}{l}HN{-}{-}N\\C_6H_5.CH.S.CH\end{array}$. **Diphenylthiobiazolinsulfhydrat** $\begin{array}{l}C_6H_5.N{-}{-}N\\C_6H_5.CH.S.C.SH\end{array}$ und Derivate *s. Hptw. Bd. IV, S. 750 und Spl. Bd. IV, S. 482—483.*

Phenyl-p-Tolyl-Jodthiobiazolinthiomethan $C_{16}H_{15}N_2S_2J = \begin{array}{l}C_7H_7.N{-}{-}N\\C_6H_5.CJ.S.C.S.CH_3\end{array}$. *B.* Aus Endothio-Phenyl-p-Tolylthiobiazolin (S. 601) und CH_3J in Alkohol bei 100° (BUSCH, BLUME, *J. pr.* [2] **67**, 259). — Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 158°. Leicht löslich in warmem Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch Alkalien zu Benzoyltolyldithiocarbazinsäureester aufgespalten.

p-Tolyl-Phenylthiobiazolinthiomethan $\begin{array}{l}C_7H_7.N{-}{-}N\\C_6H_5.CH.S.C.S.CH_3\end{array}$ *s. S. 537.*

[illegible]

[illegible] Methylderivat. [illegible]

[illegible] $C \cdot CH_3$ [illegible]

[illegible] Wasser [illegible] 10° [illegible] verdünnter Salzsäure. Schmelzp. [illegible] 20 [illegible] verdünnter Salzsäure. Schmelzp. [illegible] verdünnter Salzsäure. Schmelzp. [illegible] 30 [illegible]

[illegible] 1.3.5-Trimethylbenzimidazol [illegible] H_3C [illegible] NCH_3 [illegible] $C \cdot CH_3$

B. Durch Reduction von 4-Nitro-3-Methylaminotoluol mit Sn + HCl und mehrstündiges Kochen der erhaltenen öligen, leicht oxydablen Base mit Eisessig (O. F., R., *B.* **35**, 1260). — Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 122—123°. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 203—204°. — $(C_{10}H_{12}N_2.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Zersetzt sich gegen 259°. — $C_{10}H_{12}N_2.HAuCl_4$. Goldgelbe Spiesse (aus verdünnter Salzsäure). Schmelzp.: 189—190°. — Pikrat. Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 232—233°.

Chlormethylat des 1,2,5-Trimethylbenzimidazols $C_{11}H_{15}N_2Cl$ =
$H_3C\cdot C_6H_3<^{N(CH_3)}_{N(CH_3)(Cl)}>C.CH_3$. *B.* Aus dem Jodmethylat (s. u.) durch Einwirkung von Bleiacetat und Eindampfen des Filtrats von PbJ_2 mit Salzsäure (Pinnow, Sämann, *B.* **32**, 2182). — Nadeln mit 2 Mol. H_2O (aus Alkohol + viel Aceton), die bei 110° im Krystallwasser theilweise schmelzen, dann wieder erstarren und sich von 267° ab bräunen. Sehr leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, schwer in kaltem Aceton, unlöslich in Aether. Wird von $KMnO_4$ zur 1,3-Dimethylbenzimidazolon(2)-Carbonsäure(5) (S. 595) und etwas 1,3,5-Trimethylbenzimidazolon (S. 406—407) oxydirt.

***Jodmethylat des 1,2,5-Trimethylbenzimidazols** $C_{10}H_{12}N_2.CH_3J$ (*S. 882, Z. 10 v. o.*). Die durch starke Kalilauge entstehende *Base (*S. 882, Z. 16 v. o.*) ist μ,N,N'-Trimethyl-m-Dihydrotolimidazolol (S. 573) (O. F., R., *B.* **35**, 1265 Anm.).

Bromäthylat des 1,2,5-Trimethylbenzimidazols $C_{12}H_{17}N_2Br$ =
$CH_3.C_6H_3<^{N(CH_3)}_{N(C_2H_5Br)}>C.CH_3$. Mikroskopisch-rhomboidische Tafeln mit ½ Mol. H_2O (aus Alkohol + Aceton). Schmelzp.: 236—237°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Aceton, unlöslich in Aether. Wird von $KMnO_4$ zu 1-Methyl-3-Aethylbenzimidazolon(2)-Carbonsäure(5) (S. 595) oxydirt (P., S., *B.* **35**, 2187).

***Aethenyläthyltoluylendiamin, N-Aethyl-2,5-Dimethylbenzimidazole** $C_{11}H_{14}N_2$ (*S. 882*). a) *3-Aethylderivat, 2,5-Dimethyl-3-Aethylbenzimidazol
$H_3C\cdot C_6H_3<^{N}_{N(C_2H_5)}>C.CH_3$ (*S. 882*). *B.* Durch längeres Kochen von 3-Aethyl-o-Toluylendiamin(3,4) mit Eisessig (O. Fischer, Rigaud, *B.* **34**, 4208). — Prismatische Krystalle aus Petroleumäther. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Nadeln. Schmelzp.: 190°. — $C_{11}H_{14}N_2.HAuCl_4$. Goldgelbe Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 142—143°. — *Pikrat. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 232—233°. Ziemlich löslich.

b) *1-Aethylderivat (*im Hptw. als 4-Aethylderivat in Bezug auf das zu Grunde liegende Toluylendiamin beziffert*), 2,5-Dimethyl-1-Aethylbenzimidazol
$H_3C\cdot C_6H_3<^{N(C_2H_5)}_{N}>C.CH_3$ (*S. 882, Z. 4 v. u.*). *B.* Durch längeres Kochen von 4-Aethyl-o-Toluylendiamin, $C_6H_3(CH_3)^1(NH_2)^3(NH.C_2H_5)^4$ mit Eisessig (O. F., R., *B.* **34**, 4208). — Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 86—87°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Wasser. Stark hygroskopisch. Löslich in verdünnter Schwefelsäure. — Chlorhydrat. Prismen (aus wenig Alkohol + Aether). Sehr leicht löslich. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Nadeln. Schmelzp.: 149—150°. Leicht löslich. — $(C_{11}H_{14}N_2.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Röthlichgelbe Prismen (aus verdünnter Salzsäure). Zersetzt sich bei 251°. Schwer löslich. — $C_{11}H_{14}N_2.HAuCl_4$. Büschel (aus verdünnter Salzsäure). Schmelzp.: 129—130°. — Nitrat. Schmelzp.: 133°. Leicht löslich. — Pikrat. Hellgelbe Kryställchen (aus viel Alkohol). Schmelzp.: 260—261°. Sehr wenig löslich.

2-Phenoxymethyl-5- oder 6-Methylbenzimidazol $C_{15}H_{14}ON_2$ =
$CH_3.C_6H_3<^{NH}_{N}>C.CH_2.O.C_6H_5$. *B.* Aus o-Toluylendiamin und Phenoxyessigsäure bei 150° (G. Cohn, *J. pr.* [2] **63**, 192). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 170—171°. Schwer löslich in Aether, leicht in heissem Benzol. — Pikrat. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 216—217°. Ziemlich löslich in Alkohol.

2-Guajakoxymethyl-5- oder 6-Methylbenzimidazol $C_{16}H_{16}O_2N_2$ =
$CH_3.C_6H_3<^{NH}_{N}>C.CH_2.O.C_6H_4.O.CH_3$. Nädelchen (aus Aether und Petroläther). Schmelzpunkt: 78—80° (G. C., *J. pr.* [2] **63**, 192). — Pikrat. Schmelzp.: 179°.

α-Naphtylphenyldithioisobiazolon $C_{10}H_7.N—N$ / $C_6H_5.C.S.CS$ s. S. ...

β-Naphtylphenyldithioisobiazolon $C_{10}H_7.N—N$ / $C_6H_5.C.S.CS$ s. S. ...

Diphenyl-Methoxythiobiazolinthiomethan $C_{16}H_{16}O$...

B. Analog der Aethoxyverbindung (s. u.) (Bu., Kamphau... 225). — Spiesse (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 82°...

Diphenyl-Aethoxythiobiazolinthiomethan $C_{17}H_{18}$...

B. Aus Diphenyljodthiobiazolinthiomethan (S. 482—483) u... (Bu., K., Sch., *J. pr.* [2] 67, 224). — Blätter aus Alkohol. ... in Aether, ziemlich löslich in Alkohol.

Phenyl-p-Tolyl-Methoxythiobiazolinthiometha...
$C_7H_7.N—N$ / C_6H_5 / $CH_3.O$ >C.S.C.S.CH_3. *B.* Aus Phenyl-p-Tolyl-Jodthiobi... Natriummethylatlösung (Bu., Bl., *J. pr.* [2] 67, 260). ... punkt: 95°. Leicht löslich in Aether und Alkohol.

Phenyl-p-Tolyl-Aethoxythiobiazolinthiometha...
$C_7H_7.N—N$ / C_6H_5 / $C_2H_5.O$ >C.S.C.S.CH_3. *B.* Analog der Methoxyverbind... — Nädelchen. Schmelzp.: 83°. Leicht löslich in organis...

b) Amino-Benzisothiazin $C_6H_4<^{CH_2.S}_{N\ \ C.NH_2}$ s. ...

Hptw. Bd. IV, S. 878—879 (Berichtigung dazu im S...

Anilino-Benzisothiazin *s.* **Phenyliminocumot...**

Toluidino-Benzisothiazin *s.* **p-Tolyliminocum...**

4. *Basen $C_9H_{10}N_2$ (*S. 879—885*).

S. 879, Z. 14—13 v. u. streiche den Passus: „Beim ... (H., F.)".

3) **α, m-Dimethylbenzimidazol, 2,5-Dimeth...*

3,4-Toluylendiamin $H_3C\cdot C_6H_3<^{NH}_{N}>C.CH_3$ = H...

S. 883). B. Entsteht in geringer Menge beim Erhitze... mit Essigester auf 225° (Niementowski, *B.* 30, 3070). ... Aethyl-Derivat, wie aus dem 1-N-Methyl- oder Aethyl-D... des Chlorhydrats zum Sieden (O. Fischer, Rigaud, *B.* 3... punkt: 203° (corr.).

***N-Methylderivate** $C_{10}H_{12}N_2$ (*S. 881—882*). a) ...

methyl-m-Methylbenzimidazol $H_3C\cdot C_6H_3<^{N(CH_3)}_{N}>$...

mit Wasser ein Hydrat, das gegen 100° schmilzt. Schmilzt... Rigaud, *B.* 35, 1261). — $HgCl_2$-Doppelsalz. Nadeln ... Schmelzp.: 199—200°. — $(C_{10}H_{12}N_2.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. ... säure). Schmelzp.: 251°. — $C_{10}H_{12}N_2.HAuCl_4$. Goldgelbe N... säure). Schmelzp.: 130—131°. — Pikrat. Prismen. Sch...

b) 3-Methylderivat, 2,3,5-Trimethylbenzimida...

4-Aminomesitylenaldehyds (Spl. Bd. III, S. 42) (B., WEILER, *J. pr.* [2] **58**, 350). — Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 181,5—182,5°. Leicht löslich in Alkohol. Zeigt nicht die LIEBERMANN'sche Reaction. Wird durch Säuren in 4-Aminomesitylenaldehyd (Spl. Bd. III, S. 42) und o-Oxymesitylenaldehyd (Spl. Bd. III, S. 67) zerlegt. Beim Kochen mit Wasser oder Aetzalkali entsteht 1,3 Dimethyl-4-Azidobenzaldehyd(5) (Spl. zu Bd. IV, S. 1155), sowie in geringer Menge 4-Aminomesitylenaldehyd und 1,3-Dimethyl-4-Azidobenzoësäure(5) (Spl. zu Bd. IV, S. 1155) (B., DEMUTH, *B.* **34**, 1309).

2-Acetyldimethylindazol $C_{11}H_{12}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_2<^{CH}_{N}>N.CO.CH_3$. *B.* Aus Dimethylindazol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (BAMBERGER, *A.* **305**, 311). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 116—117°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol. Die heisse wässerige Lösung verbreitet einen intensiv süssen Geruch.

1-Acetyldimethylisindazol $C_{11}H_{12}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_2<^{CH}_{N(CO.CH_3)}>N$. *B.* Eine ohne Erwärmen hergestellte Lösung von 0,45 g 4-Aminomesitylenaldoxim (Spl. Bd. III, S. 42) in 1,5 g Acetanhydrid und 6 g Eisessig wird bei 0° mit HCl-Gas gesättigt und im verschlossenen Gefäss 4 Tage lang sich selbst überlassen (B., WEILER, *J. pr.* [2] **58**, 348). — Schwach gelbliche Nädelchen. Schmelzp.: 166,5—168°. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, schwer in Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure. Die wässerige Lösung schmeckt intensiv bitter und giebt beim Erwärmen einen sehr schwachen süsslichen Geruch; $HgCl_2$ erzeugt darin einen dicken, gelblichen, in der Hitze löslichen Niederschlag.

13) ***Bz-Amino-2-Methylindol*** $H_2N.C_6H_3<^{CH}_{NH}>C.CH_3$. *B.* Aus Bz_x-Nitro-2-Methylindol (S. 195) durch Zinn und Salzsäure (v. WALTHER, CLEMEN, *J. pr.* [2] **61**, 286). — Voluminöses weisses Pulver aus Benzol. Schmelzp.: 137°. Schwer löslich in Wasser.

Acetylderivat $C_{11}H_{12}ON_2 = CH_3.CO.NH.C_6H_3<^{CH}_{NH}>C.CH_3$. Amorphes Pulver (aus Benzol durch Petroleumäther). Schmelzp.: 188° (v. WALTHER, CLEMEN, *J. pr.* [2] **61**, 287).

Carbanilsäurederivat $C_{16}H_{15}ON_3 = C_6H_5.NH.CO.NH.C_6H_3<^{CH}_{NH}>C.CH_3$. Amorphe Fällung (aus Aether-Alkohol durch Petroleumäther). Schmelzp.: 194° (v. W., CL., *J. pr.* [2] **61**, 288).

Thiocarbanilsäurederivat $C_{16}H_{15}N_3S = C_6H_5.NH.CS.NH.C_6H_3<^{CH}_{NH}>C.CH_3$. Amorphes Pulver (aus Aether durch Petroleumäther). Schmelzp.: 162° (v. W., CL.).

14) ***2-β-Pyridylpyrrolin*** s. Formel I. **1(N)-Methyl-2-β-Pyridylpyrrolin, Dihydronikotyrin** $C_{10}H_{12}N_2$ = Formel II. *B.* Durch Reduction von Jodnikotyrin (S. 575) mit granulirtem Zink und verdünnter Salzsäure bei kurzem Erwärmen (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* **31**, 2020). — Nikotinähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 248° (corr.). Leicht und ohne Fluorescenz in Wasser, Alkohol und Aether löslich.

Formel I. — $CH.CH_2$; C, CH_2; NH; N (Pyridinring)

Formel II. — $CH.CH_2$; C, CH_2; $N.CH_3$; N (Pyridinring)

Die Lösungen in Mineralsäuren röthen sich beim Eindampfen. — $C_{10}H_{12}N_2.H_2PtCl_6$. Ziegelrothe Kügelchen, die sich von ca. 210° an schwärzen, bei 300° aber noch nicht schmelzen. — Pikrat. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 156°.

Dihydronikotyrin-Bisjodmethylat $C_{12}H_{18}N_2J_2 = C_{10}H_{12}N_2.2CH_3J$. Syrup (P., CR., *B.* **31**, 2021). — Platinsalz des entsprechenden Bischlormethylats $C_{12}H_{18}N_2Cl_2.PtCl_4$. Ziegelrothe Kügelchen, die sich bei etwa 220° zu schwärzen anfangen und bei 240—242° schmelzen.

Brom-N-Methylderivate des 3-Keto-5-Oxyderivats *s.* **Bromtikonin** *und* **Dibromtikonin**, *Hptw. Bd. IV, S. 859.*

15) ***5-Aminodihydrochinolin*** $\begin{matrix} CH:C(NH_2).C:CH.CH \\ CH_2—CH_2.C:N—CH \end{matrix}$. **7-Anilid des 7,8-Diketo-5-Anilinodihydrochinoline** *s.* **Anilinochinolinchinonanilid**, *Hptw. Bd. IV, S. 278.*

16) ***8-Aminodihydrochinolin*** $\begin{matrix} CH_2.CH_2—C:CH.CH \\ CH:C(NH_2).C:N—CH \end{matrix}$. **Derivate** *s. Hptw. Bd. IV, S. 278, Z. 9 v. u. bis S. 279, Z. 6 v. o.*

17) ***Methyldihydrochinoxaline.*** **Oxyderivate** *s. Hptw. Bd. IV, S. 885, Z. 18 und 21 v. o.; Berichtigung dazu s. Spl. Bd. IV, S. 594.*

[illegible] — Krystalle aus Benzol + Ligroin. Schmelz- [illegible] wenig, leicht in Ligroin und Wasser, sonst leicht löslich.

6. *Basen $C_{12}H_{16}N_2$ (*S. 888—889*).

5) ***2,3-Dipyrrylbutan*** $HN<C_4H_3.CH(CH_3).CH(CH_3).C_4H_3>NH$. **Methylpyrrylpinakon** $C_{12}H_{16}O_2N_2 = [NH<C_4H_3.C(CH_3)(OH)-]_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 99.*

S. 889, Z. 3 v. u. Die Structurformel muss lauten: $C_6H_{13}.C<\substack{N.C(CH_3)\\N:C(OH)}>C.CH_3$.

*Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-8}N_2$ (*S. 890—893*).

1. *Säuren $C_8H_6O_2N_2$ (*S. 890*).

3) ***Isindazolcarbonsäure*** $C_6H_4<\substack{C(CO_2H)\\NH}>N$. **p-Nitrophenylisindazolcarbonsäure** $C_6H_3(NO_2)<\substack{C(CO_2H)\\N(C_6H_5)}>N$ *und Ester derselben s. Hptw. Bd. IV, S. 1465.*

4) ***Benzimidazolcarbonsäure(4):*** *B.* Durch Oxydation von „Glyko-2,3-Diaminobenzoësäure" (Hptw. Bd. II, S. 1273—1274) mit $KMnO_4$ (Schilling, *B.* **34**, 905). Durch Einwirkung von Ameisensäure auf 2,3-Diaminobenzoësäure (Sch.). — Schmilzt bis 360° nicht. Durch Destillation mit Kalk entsteht Benzimidazol (S. 581).

CO_2H-$C_6H_3<\substack{N\\NH}>CH$ = CO_2H-$C_6H_3<\substack{NH\\N}>CH$

1a. Benzimidazoloncarbonsäure(5) $C_8H_6O_3N_2$ = $HO_2C.C_6H_3<\substack{NH\\N}>C.OH$ = $HO_2C.C_6H_3<\substack{NH\\NH}>CO$.

1,3-Dimethylbenzimidazolon(2)-Carbonsäure(5) $C_{10}H_{10}O_3N_2$ = $HO_2C.C_6H_3<\substack{N.CH_3\\N.CH_3}>CO$

B. Durch Oxydation der Chlormethylate vom 1,5-Dimethyl- oder 1,2,5-Trimethyl-Benzimidazol (S. 585, 591) mit $KMnO_4$, neben 1,3,5-Trimethylbenzimidazolon (S. 406—407) (Pinnow, Sämann, *B.* **32**, 2183). — Nadeln. Schmelzp.: 281—282°. Leicht löslich in heissem Eisessig, mässig löslich in heissem Alkohol, schwer in Wasser. — $Ca(C_{10}H_9O_3N_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, mässig löslich in Methyl-, schwer in Aethyl-Alkohol. — $Pb(C_{10}H_9O_3N_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

1-Methyl-3-Aethylbenzimidazolon(2)-Carbonsäure(5) $C_{11}H_{12}O_3N_2$ = $HO_2C.C_6H_3<\substack{N.CH_3\\N.C_2H_5}>CO$

B. Durch Oxydation von 1,2,5-Trimethylbenzimidazol-Bromäthylat (S. 591) mit $KMnO_4$ (P., S., *B.* **32**, 2188). — Nadeln. Schmelzp.: 233—234°. Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in heissem Alkohol, schwer in heissem Benzol.

1b. Thiënylpyrazolcarbonsäure $C_8H_6O_2N_2S$. **N-Phenylderivat** *s.* **Thiënylphenylpyrazolcarbonsäure,** *Hptw. Bd. IV, S. 893.*

2. *Säuren $C_9H_8O_2N_2$ (*S. 890—891*).

2) ****a-Methyl-m-Benzimidazolcarbonsäure, 2-Methylbenzimidazolcarbonsäure(5)*** $CO_2H.C_6H_3<\substack{NH\\N}>C.CH_3$ (*S. 891*). *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. Zinn in eine heisse Eisessiglösung von 1 Thl. 3-Nitro-4-Acetaminobenzoësäure oder von 4-Nitro-3-Acetaminobenzoësäure (Kaiser, *B.* **18**, 2944, 2948). — Nadeln mit $1H_2O$, welches bei 100° entweicht. Schmilzt bei 301—302° unter Zersetzung. Leicht löslich in siedendem Eisessig, sonst schwer löslich. K = 0,0001 (Bader, *Ph. Ch.* **6**, 316). Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verseift. — K.Ä. Zerfliessliche Nadeln. — $C_9H_8O_2N_2.HCl + \frac{1}{2}H_2O$.

ester (Spl. Bd. I, S. 844) und Zimmtsäuremethylester (Spl. Bd. II, S. 850) auf 60—90° (BUCHNER, v. D. HEIDE, *B.* **35**, 33). — Derbe Krystalle aus Aether.

b) * 3-Methyl-5-Aethylester (*S. 893*) $NH<\begin{matrix}N \text{———} =C.CO_2.CH_3 \\ CH(CO_2.C_2H_5).CH.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Durch 18-stdg. Erwärmen molekularer Mengen von Diazoessigsäuremethylester (Spl. Bd. I, S. 844) und Zimmtsäureäthylester (Spl. Bd. II, S. 850) auf 60—90°. Ausbeute: 80—85% der Theorie (B., v. D. H., *B.* **35**, 33). — Durch Einwirkung von Brom entsteht sowohl aus dem 5-Methyl-3-Aethylester (s. o.) wie aus dem 3-Methyl-5-Aethylester ein und derselbe 4-Phenylpyrazol-3,5-Dicarbonsäuremethyläthylester (S. 628) (B., v. D. H.).

6a. 3-Phenyl-4,5-Dimethylpyrazolinessigsäure(5) $C_{13}H_{16}O_2N_2$ = $NH<\begin{matrix}N \text{———} C.C_6H_5 \\ C(CH_3)(CH_2.CO_2H).CH.CH_3\end{matrix}$.

1,3-Diphenyl-4,5-Dimethylpyrazolinessigsäure(5) $C_{19}H_{20}O_2N_2$ = $C_6H_5.N<\begin{matrix}N \text{———} C.C_6H_5 \\ C(CH_3)(CH_2.CO_2H).CH.CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus β,γ-Dimethyl-γ-Benzoylcrotonsäure (Spl. Bd. II, S. 987) und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (BOSSI, *G.* **29** I, 8). — Gelbe Schüppchen aus Benzol. Schmelzp.: 169—170°. Fast unlöslich in Petroleumäther, sehr leicht löslich in Essigester.

7. *Die im Hptw. Bd. IV, S. 893, Z. 19—31 v. o. behandelte * Säure ist* **4-Phenyl-5-Acetopyrazolindicarbonsäure(3,5)** $HN<\begin{matrix}N \text{———} C.CO_2H \\ C(CO.CH_3)(CO_2H).CH.C_6H_5\end{matrix}$. **Dimethylester** $C_{15}H_{16}O_5N_2$ = $C_{13}H_{10}N_2O_5(CH_3)_2$. *B.* Durch 4-tägiges Erwärmen von α-Benzalacetessigsäuremethylester (vgl. Spl. Bd. II, S. 985) mit Diazoessigsäuremethylester (Spl. Bd. I, S. 844) auf 45—60°; Ausbeute: gegen 60% der Theorie (BUCHNER, SCHRÖDER, *B.* **35**, 785). — Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 103°.

***Diäthylester** $C_{17}H_{20}O_5N_2$ = $C_{13}H_{10}N_2O_5(C_2H_5)_2$ (*S. 893*). Liefert bei der Behandlung mit Brom in Chloroform 4-Phenylpyrazol-3,5-Dicarbonsäurediäthylester (S. 628—629). Geht beim Erhitzen auf 230° unter Abspaltung von Stickstoff und Alkohol in α'-Methyl-γ-Phenyl-α-Pyron-β'-Carbonsäureäthylester (Spl. Bd. II, S. 1138) über (B., SCHR., *B.* **35**, 785).

Phenylhydrazon des 4-Phenyl-5-Acetopyrazolin-3,5-Dicarbonsäuredimethylester $C_{21}H_{22}O_4N_4$ = $(CH_3.CO_2)_2(C_6H_5)[CH_3.C(:N.NH.C_6H_5)]C_3H_2N_2$. Gelbes krystallinisches Pulver (aus 50%iger Essigsäure). Zersetzt sich bei 155—157° (BUCHNER, SCHRÖDER, *B.* **35**, 785).

*Ketone der Basen $C_nH_{2n-8}N_2$ (*S. 893*).

I. *Ketone $C_{16}H_{10}O_2N_2$ (*S. 893*).

Phtalon aus 2-Methyl-4,6-Dibrombenzimidazol $C_{16}H_8O_2N_2Br_2$ = $Br_2C_6H_2<\begin{matrix}N \\ NH\end{matrix}>C.CH<\begin{matrix}CO \\ CO\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen eines Gemisches von 2 g 2-Methyl-4,6-Dibrombenzimidazol (S. 587) und 3 g Phtalsäureanhydrid auf 250° (BACZYNSKI, NIEMENTOWSKI, *C.* **1902** II, 940). — Mikroskopische orangegelbe Nadeln und Plättchen, die bei 370° noch nicht schmelzen. Unlöslich in den meisten organischen Solventien, löslich in conc. Schwefelsäure mit röthlicher Farbe. Durch Wasser aus dieser Lösung in gelben Flocken unverändert wieder fällbar.

Phtalon aus 2-Methyltetrabrombenzimidazol $C_{16}H_6O_2N_2Br_4$ = $C_6Br_4<\begin{matrix}NH \\ N\end{matrix}>C.CH<\begin{matrix}CO \\ CO\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen eines Gemisches von 2 g 2-Methyltetrabrombenzimidazol (S. 587) und 3 g Phtalsäureanhydrid auf 250° (B., N., *C.* **1902** II, 940). — Mikroskopische orangegelbe Nadeln und Plättchen, die bei ca. 270° unter Schwärzung schmelzen. Unlöslich in den meisten organischen Solventien, löslich in conc. Schwefelsäure mit röthlicher Farbe. Durch Wasser aus dieser Lösung in gelben Flocken unverändert wieder fällbar.

Bromäthylisindazolaldehyd *s. Hptw. Bd. IV, S. 890.*

8) * m-Methyl

3. *Säuren

***3-Phenyldiketotetrahydrochinazolin** $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4<{NH.CO \atop CO.N.C_6H_5} = C_6H_4<{N{=}C.OH \atop CO.N.C_6H_5}$ (*S. 897*). *B.* Durch Oxydation eines der beiden 3-Phenyl-2-Ketotetrahydrochinazoline (Hptw. Bd. IV, S. 682, Z. 8 v. o. und S. 874, Z. 14 v. o.) mit $KMnO_4$ oder mit CrO_3 + Eisessig (Paal, Weil, *B.* **27**, 44). Aus 2-Phenylimino-3(N)-Phenyl-4-Ketotetrahydrochinazolin (Hptw. Bd. IV, S. 1158) beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge (Mac Coy, *Am.* **21**, 144). Aus 3-Phenyl-2-Thion-4-Ketotetrahydrochinazolin (s. u.) durch Oxydation mit $KMnO_4$ (Mc C.).

N-Methylderivat, 1-Methyl-3-Phenyldiketotetrahydrochinazolin $C_{15}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4<{N(CH_3).CO \atop CO——N.C_6H_5}$. *B.* Aus N-Methylanthranilsäure (Spl. Bd. II, S. 781) und Phenylisocyanat in Benzollösung (F., *J. pr.* [2] **55**, 130). Aus dem Methylirungsproduct von 2-Phenylimino-3(N)-Phenyl-4-Ketotetrahydrochinazolin (Hptw. Bd. IV, S. 1158) durch Erhitzen mit Salzsäure (Mc C., *Am.* **21**, 158). Aus 3-Phenyldiketotetrahydrochinazolin (s. o.) durch Kochen der methylalkoholisch-alkalischen Lösung mit CH_3J (Mc C.). — Nadeln aus Benzol-Alkohol. Schmelzp.: 224°. Unlöslich in Aether, Ammoniak und Natronlauge, schwer löslich in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol. Bildet keine Salze.

O-Methylderivat, 2-Methoxy-3-Phenyl-4-Ketodihydrochinazolin $C_{15}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4<{N{=}C.O.CH_3 \atop CO.N.C_6H_5}$. *B.* Aus 2-Chlor-3-Phenyl-4-Ketodihydrochinazolin (S. 598) durch Erhitzen mit Natriummethylat in Methylalkohol (Mc C., *Am.* **21**, 160). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 134°. Spaltet beim Erwärmen mit Salzsäure CH_3Cl ab.

1-Methyl-3-p-Tolyldiketotetrahydrochinazolin $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4<{N(CH_3).CO \atop CO——N.C_6H_4.CH_3}$. *B.* Aus N-Methylanthranilsäure (Spl. Bd. II, S. 781) und p-Tolylisocyanat (Hptw. Bd. II, S. 494) in Benzollösung bei 100° im Rohre (F., *J. pr.* [2] **55**, 131). — Weisse Nadeln aus Benzol-Alkohol. Schmelzp.: 254°.

2-Mercaptochinazolin $C_8H_6N_2S = C_6H_4<{CH{:}N \atop N{=}C.SH}$. *B.* In geringer Menge durch 1-stdg. Erhitzen von 2-Chlorchinazolin (Hptw. Bd. IV, S. 895) mit alkoholischer KSH-Lösung auf 100° (Gabriel, *B.* **36**, 802). — Citronengelbe sechsseitige Blättchen aus Alkohol. Sintert bei ca. 225°, schmilzt bei 229—231°.

4-Keto-2-Thiontetrahydrochinazolin $C_8H_6ON_2S = C_6H_4<{NH.CS \atop CO.NH}$ s. *Spl. Bd. II, S. 781, Z. 4 v. o.*

1,3-Dimethyl-2-Thion-4-Ketotetrahydrochinazolin $C_{10}H_{10}ON_2S = C_6H_4<{N(CH_3).CS \atop CO——N.CH_3}$. *B.* Methylsenföl (Spl. Bd. I, S. 723) und N-Methylanthranilsäure (Spl. Bd. II, S. 781) werden mit Eisessig 4—5 Stunden im Rohre auf 140—150° erhitzt (Fortmann, *J. pr.* [2] **55**, 133). — Weisse Nadeln (aus Benzol, Wasser oder Eisessig). Schmelzp.: 186°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch Quecksilberoxyd in Dimethyldiketotetrahydrochinazolin (S. 598) übergeführt.

3-Allyl-2-Thion-4-Ketotetrahydrochinazolin $C_6H_4<{NH.CS \atop CO.N.C_3H_5}$ s. *Hptw. Bd. II, S. 1247, Z. 6 v. o.*

***3-Phenyl-2-Thion-4-Ketotetrahydrochinazolin** $C_{14}H_{10}ON_2S = C_6H_4<{NH.CS \atop CO\ N.C_6H_5}$ (*S. 897, Z. 2 v. u.*). Durch Einwirkung von Chlor auf die Chloroformlösung entsteht 2-Chlor-3-Phenyl-4-Ketodihydrochinazolin (S. 598) (Mac Coy, *Am.* **21**, 151).

1-Methyl-3-Phenyl-2-Thion-4-Ketotetrahydrochinazolin $C_{15}H_{12}ON_2S = C_6H_4<{N(CH_3).CS \atop CO——N.C_6H_5}$. *B.* Phenylsenföl und N-Methylanthranilsäure (Spl. Bd. II, S. 781) werden mit Eisessig 4—5 Stunden im Rohre auf 140—150° erhitzt (F., *J. pr.* [2] **55**, 132). — Weisse Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 288—289°.

3-Phenyl-2-Methylthio-4-Ketodihydrochinazolin $C_{15}H_{12}ON_2S = C_6H_4<{N{=}C.S.CH_3 \atop CO.N.C_6H_5}$. *B.* Durch Kochen einer alkalisch-alkoholischen Lösung von 3-Phenyl-

2-Thion-4-Ketotetrahydrochinazolin (S. 599) mit CH_3J (Mc C., *Am.* **21**, 150; *B.* **30**, 1690 Anm.). — Nadeln. Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in Alkohol.

3) ****Chinoxalin*** $C_6H_4<\begin{matrix}N:CH\\ \vdots\\ N:CH\end{matrix}$ (*S. 898—899*). Kryoskopisches Verhalten: Padoa, *R. A. L.* [5] **12** I, 398.

***Oxychinoxaline** $C_8H_6ON_2$ (*S. 899*). b) *6-Oxychinoxalin $HO\cdot C_6H_3<\begin{matrix}NH:CH\\ \vdots\\ NH:CH\end{matrix}$ (*S. 899*).

Methyläther $C_9H_8ON_2 = CH_3.O.C_8H_5N_2$. *B.* Aus der durch Condensation von 3,4-Diaminoanisol mit Dioxyweinsäure (Spl. Bd. I, S. 435) erhaltenen Dicarbonsäure $CH_3.O.C_6H_3<\begin{matrix}N:C.CO_2H\\ \vdots\\ N:C.CO_2H\end{matrix}$ durch CO_2-Abspaltung mittels Destillation im Vacuum oder Kochen mit Eisessig (Höchster Farbw., D.R.P. 38322; *Frdl.* I, 221). — Nadeln. Schmelzp.: 58°. In heissem Wasser weniger löslich als in kaltem.

***Dioxychinoxalin** $C_8H_6O_2N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}N:C.OH\\ \vdots\\ N:C.OH\end{matrix}$ (*S. 899*) identisch mit o-Phenylenoxamid und Dioxyäthenylphenylendiamin? (Hptw. Bd. IV, S. 560). *B.* Beim Erhitzen von o-Phenylendiamin mit überschussiger Oxalsäure auf 160° (Hinsberg, Pollak, *B.* **29**, 784).

S. 899, Z. 19 v. o. die Structurformel muss lauten: $C_6H_4<\begin{matrix}N(CH_2.C_6H_5).CO\\ \vdots\\ N \text{———} C.OH\end{matrix}$.

N-Acetyldioxychinoxalin $C_{10}H_8O_3N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}N(CO.CH_3).CO\\ \vdots\\ N \text{———} C.OH\end{matrix}$. *B.* Man erhitzt Diacetyl-Phenylendiamin (S. 865) auf 190° und giebt dann in kleinen Mengen wasserfreie Oxalsäure zu (Manuelli, Galloni, *G.* **31** I, 20). — Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 184°. — $C_{10}H_8O_3N_2.HCl$. Schmelzp.: 176,5°. — $(C_{10}H_8O_3N_2)_2HgCl_2$. Schmelzp.: 191—192°. — $(C_{10}H_8O_3N_2.HCl)_2PtCl_4$. Schmelzp.: 230°.

Bisjodäthylat $C_{10}H_8O_3N_2(C_2H_5J)_2$. Schmelzp.: 115° (M., G.).

4) ****Phtalazin*** $C_6H_4<\begin{matrix}CH:N\\ \vdots\\ CH:N\end{matrix}$ (*S. 899—900*). *B.* Durch Kochen von 1-Chlorphtalazin (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure + rothem Phosphor (Paul, *B.* **32**, 2015). — Schmelzp.: 90°. Kp_{17}: 175°; Kp_{40}: 189°; Kp_{760}: ca. 315° (unter Zersetzung) (P.). Kryoskopisches Verhalten: Padoa, *R. A. L.* [5] **12** I, 398. — $C_8H_6N_2.HAuCl_4$. Nadeln. Schmelzp.: 200°. — $C_8H_6N_2.HJ$. Citronengelbe Krystalle. Schmelzp.: 203°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Ferrocyanat $(C_8H_6N_2)_2H_4Fe(CN)_6$. Gelbe Prismen.

***1-Chlorphtalazin** $C_8H_5N_2Cl = C_6H_4<\begin{matrix}CCl:N\\ \vdots\\ CH:N\end{matrix}$ (*S. 900*). Lässt sich durch mehrstündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure + rothem Phosphor in Phtalazin umwandeln (Gabriel, Eschenbach, *B.* **30**, 3024). — $^*(C_8H_5N_2Cl.HCl)_2PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 205° (Paul, *B.* **32**, 2015). — Ferrocyanat $(C_8H_5N_2Cl)_2H_4Fe(CN)_6$. Orangefarbene Nadeln, die sich beim Erhitzen zersetzen, ohne zu schmelzen (P.). — Pikrat $C_8H_5N_2Cl.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 135° (P.).

Bromopiazon $(CH_3.O)_2C_6HBr<\begin{matrix}CO.NH\\ \vdots\\ CH:N\end{matrix}$ *und Acetylderivat desselben s. Spl. Bd. II, S. 1121.*

Nitroopiazon u. s. w. *s. Hptw. Bd. II, S. 1944.*

5) ***Copyrin*** s. Formel I. Bezifferung: Gabriel, Colman, *B.* **35**, 1358. **1,4-Dioxycopyrin** $C_8H_6O_2N_2$ = Formel II. *B.* Durch Kochen von 1,4-Dioxycopyrincarbonsäure(3)-Methylester (S. 626) mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) oder Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (Gabriel, Colman, *B.* **35**, 1361). — Graugelbe Schuppen oder hellschwefelgelbe Nädelchen. Färbt sich bei 195° bräunlich, bei 220° violettbraun und bei ca. 240° tief braun, ohne zu schmelzen. Löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in

Formel I. (Bicyclischer Ring mit den Ziffern 1—8; N in Stellung 2 und 7)

Formel II. $N\,C_5H_2<\begin{matrix}CO.NH\\ |\\ CO.CH_2\end{matrix}$ bezw. $N\,C_5H_2<\begin{matrix}C(OH):N\\ |\\ C(OH):CH\end{matrix}$

…ter und Aceton. Lässt sich nicht unzersetzt umkrystallisiren. Leicht löslich in …nten Säuren und Alkalien, in letzteren mit orangegelber Farbe. Liefert bei Erhitzen …jodwasserstoffsäure + rothem Phosphor auf 170° 4-Aethylpyridincarbonsäure(3) …33). Beim Erwärmen der alkalischen Lösungen tritt Oxydation zu den Salzen einer …bindung $C_{18}H_{10}O_4N_4$ (s. u.) ein. — Chlorhydrat. Orangegelbe Schüppchen. — …O_2N_4 HCl$)_2PtCl_4$. Orangerothe Nadeln. Wird bei 100° mahagonibraun, oberhalb …ziert dunkel. — Jodhydrat. Orangerothe Krystalle. — Pikrat $C_8H_4O_2N_2.C_6H_3O_7N_3$. Orange- bis bräunlichgelbe Nadeln und Tafeln. Wird bei 100° orangeroth, schmilzt bei … unter Schwärzung.

Verbindung $C_{18}H_{10}O_4N_4$. *B.* Die Alkalisalze entstehen durch Erwärmen von …Dioxycopyrin (s. o.) mit Soda oder Kalilauge (G., C., *B.* **35**, 1366). — $C_{18}H_{10}O_4N_4$. …) Granatrothes Krystallpulver (unter Mikroskop flache orangegelbe Nadeln).

Phenylazoxazol $C_8H_6ON_2 = C_6H_5.C\Big<{CH:N \atop N{-}O}$ *s. Hptw. Bd. III, S. 131.*

Endothio-Phenylthiobiazolin $C_8H_6N_2S_2 = {HN{-\!-\!-}N \atop C_6H_5.C{<}{S \atop S}{>}C}$. Endothio-Diphenylthiobiazolin ${C_6H_5.N{-\!-\!-}N \atop C_6H_5.C{<}{S \atop S}{>}C}$ *s. S. 483.*

Endothio-5-Phenyl-1-p-Tolylthiobiazolin $C_{15}H_{12}N_2S_2 = {CH_3.C_6H_4.N{-\!-\!-}N \atop C_6H_5.C{<}{S \atop S}{>}C}$.

B. Aus p-tolyldithiocarbazinsaurem Kalium (S. 583) und Benzoylchlorid, neben einem in warmem Alkohol ziemlich löslichen Körper (Dibenzoyltolylhydrazin?) (BUSCH, BLUME, *J. pr.* [2] **67**, 257). — Orangefarbene Blättchen oder Körner (aus Chloroform-Alkohol). Schmelzp.: 205—206° (unter Zersetzung). Schwer löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Ligroïn. Liefert mit Benzylamin bei 100° 1-Tolyl-4-Benzylthiosemicarbazid (S. 534).

2. *Basen $C_9H_8N_2$ (*S. 900—917*).

1) ***2-Methylchinazolin*** $C_6H_4\Big<{N{=}C.CH_3 \atop CH:N}$ (*S. 900—902*). *B.* Durch Oxydation seiner 3,4-Dihydroverbindung (S. 592) mit Ferricyankalium in alkalischer Flüssigkeit (GABRIEL, *B.* **36**, 810). — Nadeln (aus wenig Petroleumäther). Schmelzp.: 41—42°. $Kp_{763,5}$: 247,5—248°.

***2-Methyl-4-Ketodihydrochinazolin** $C_9H_8ON_2 = C_6H_4\Big<{NH.C.CH_3 \atop CO.N}$ oder $C_6H_4\Big<{N{=}C.CH_3 \atop CO.NH}$ (*S. 901*). *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von Anthranilsäure (Spl. Bd. II, S. 779) mit 2—3 Mol.-Gew. Acetonitril (Spl. Bd. I, S. 801) im Rohre auf 200—210° (BOGERT, GOTTHELF, *Am. Soc.* **22**, 129, 522). Durch Erhitzen von Anthranilsäurenitril (Spl. Bd. II, S. 781, Z. 11 v. o.) mit Essigsäureanhydrid (B., HAND, *Am. Soc.* **24**, 1041). Aus Acetanthranilsäurenitril (Spl. Bd. II, S. 782) durch H_2O_2 in alkalischer Lösung (B., H., *Am. Soc.* **24**, 1048). Beim Behandeln von Acetylanthranil (Spl. Bd. II, S. 782) mit wässerigem Ammoniak, in der Kälte neben Acetyl-o-Aminobenzamid (Hptw. Bd. II, S. 1250) (ANSCHÜTZ, SCHMIDT, GREIFFENBERG, *B.* **35**, 3482; vgl. auch A., SCH., *B.* **35**, 3468). — Schmelzpunkt: 235° (A., SCH., GR.); 238—239° (corr.) (B., GO.). — *$C_9H_8ON_2$.HCl. Sublimirt *ohne Zersetzung.* — *$C_9H_8ON_2.HNO_3$. Zersetzt sich bei 185°. — Pikrat. Schmelzp.: 207,5—208,5° (B., H.).

***6-Nitro-2-Methyl-4-Oxychinazolin** $C_9H_7O_3N_3$ = $O_2N \cdot C_6H_3\Big<{N{-\!-\!-}C.CH_3 \atop C(OH):N}$ (*S. 901, Z. 30 v. o.*). *B.* Neben 5-Nitro-2-Aminobenzoësäureäthylester (Hptw. Bd. II, S. 1282) beim Erhitzen von 5-Nitro-2-Acetaminobenzoësäureäthylester (Hptw. Bd. II, S. 1283) mit alkoholischem Ammoniak auf 170° (THIEME, *J. pr.* [2] **43**, 473). — Nadeln aus heissem Wasser, Tafeln aus Alkohol. Schmilzt oberhalb 280° unter Zersetzung.

8-Nitro-2-Methyl-4-Ketodihydrochinazolin: $(NO_2)C_6H_3\Big<{N{=}C.CH_3 \atop CO.NH}$ *und sein N-Methylderivat s. Hptw. Bd. II, S. 1281, Z. 2 v. u. bis S. 1282, Z. 8 v. o.*

1,3-Dimethylphtalazon (*S. 904*). *Der Artikel ist hier zu streichen. Vgl. Spl. Bd. II, S. 860.*

7-Methylchinazolin $H_3C\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}CH:N\\N=CH\end{smallmatrix}$ (*S. 905*). Dioxy-Methylchinazolin $C_9H_8<\begin{smallmatrix}CO.NH\\NH.CO\end{smallmatrix}$ *und* Nitroderivate *s.* m-Methyl-o-Uramidobenzoyl, *Hptw. Bd. II, S. ..., Spl. Bd. II, S. 829.*

Derivate des *3-Phenylpyrazols* $NH<\begin{smallmatrix}N=C.C_6H_5\\CH:CH\end{smallmatrix}$ (*S. 905–906*). *Das freie 3-Phenylpyrazol ist identisch mit 5-Phenylpyrazol* (S. 604); *die im Artikel des Hauptwerkes darüber enthaltenen Angaben* (*S. 905, Z. 3–5 v. o.*) *sind zu streichen* (vgl. Knorr, *A.* 279, 227; [2] 53, 127).

*1,3-Diphenylpyrazolon(5) $C_{15}H_{12}ON_2 = C_6H_5.N<\begin{smallmatrix}N=C.C_6H_5\\CO.CH_2\end{smallmatrix}$ (*S. 905*). {*B.* .... Benzoylessigester .... Phenylhydrazin (Knorr, Klotz, *B.* 20, 2546}; D.R.P. 42726; *Frdl.* I, 212).

*Isonitrosodiphenylpyrazolon $C_{15}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5.N<\begin{smallmatrix}N=C.C_6H_5\\CO.C:N.OH\end{smallmatrix}$ (*S. 906*). {*B.* ... (Knorr, Klotz, *B.* 20, 2547}; D.R.P. 42726; *Frdl.* I, 212).

1,3-Diphenyl-4-Oxypyrazolon(5) oder 1,3-Diphenyl-4,5-Dioxypyrazol $C_{15}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5.N<\begin{smallmatrix}N=C.C_6H_5\\CO.CH.OH\end{smallmatrix}$ bezw. $C_6H_5.N<\begin{smallmatrix}N=C.C_6H_5\\C(OH):C(OH)\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Eintragen von alkoholischem Phenylhydrazin in eine conc.-alkoholische Lösung von Diphenylpyrazolindion (s. u.) und Erhitzen des entstandenen primären Products (wahrscheinlich eine Additionsverbindung) in Lösung oder trocken auf 82° (Sachs, Becherescu, *B.* 36, 1136). — Weisse Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 200–208°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Chloroform, Petroleumäther und Nitrobenzol, unlöslich in Benzol. Wird durch Oxydationsmittel in das Diphenylpyrazolindion zurückverwandelt.

1,3-Diphenyl-2-Methyl-4-Oxypyrazolon(5) $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5.N<\begin{smallmatrix}N(CH_3).C.C_6H_5\\CO——C.OH\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Erhitzen gleicher Theile Diphenylpyrazolindion (s. u.) und CH_3J mit Methylalkohol auf 108° (S., B., *B.* 36, 1137). — Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 221°. Löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und verdünntem Alkali, schwer löslich in Wasser und Aceton.

Methyläther $C_{17}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5.N<\begin{smallmatrix}N(CH_3).C.C_6H_5\\CO——C.O.CH_3\end{smallmatrix}$. Weisse Nadeln. Schmelzpunkt: 155° (S., B., *B.* 36, 1137).

Benzoylverbindung des 1,3-Diphenyl-2-Methyl-4-Oxypyrazolons(5) $C_{23}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5.N<\begin{smallmatrix}N(CH_3).C.C_6H_5\\CO——C.O.CO.C_6H_5\end{smallmatrix}$. Weisse Nadeln (aus hochsiedendem Ligroïn). Schmelzpunkt: 190° (S., B., *B.* 36, 1138).

Dibenzoylverbindung des 1,3-Diphenyl-4-Oxypyrazolons(5) $C_{29}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5.N<\begin{smallmatrix}N(CO.C_6H_5).C.C_6H_5\\CO——C.O.CO.C_6H_5\end{smallmatrix}$. Weisse Nadeln (S., B., *B.* 36, 1137).

1,3-Diphenyl-4-Ketopyrazolon(5), 1,3-Diphenylpyrazolindion(4,5) $C_{15}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5.N<\begin{smallmatrix}N=C.C_6H_5\\CO.CO\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Erwärmen des p-Dimethylaminoanils des 1,3-Diphenyl-4-Ketopyrazolons(5) (S. 604) mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade (Sachs, Becherescu, *B.* 36, 1134). — Gelbbraune Nadeln mit 1 Mol.-Gew. Alkohol, der beim Erhitzen auf 80–85° entweicht. Schwarze Nadeln (in alkoholfreiem Zustande) vom Schmelzp.: 165°. Löslich in Alkohol, Benzol u. s. w. mit dunkelrother Farbe. Löslich in conc. Schwefelsäure mit blutrother Farbe. Giebt beim Schütteln mit thiophenhaltigem Benzol und Schwefelsäure eine weinrothe Färbung. Liefert mit o-Diaminen, Hydrazin u. s. w. Condensationsproducte. — $C_{15}H_{10}ON_2(OH).SO_3Na$. Weisse Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Hydrat $C_{15}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5.N<\begin{smallmatrix}N=C.C_6H_5\\CO.C(OH)_2\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Lösen in siedendem Wasser. — Weisse Nadeln. Verliert, ohne zu schmelzen, bei 85° 1 Mol. H_2O.

p-Dimethylaminoanil des 1,3-Diphenyl-4-Ketopyrazolons(5) $C_{23}H_{20}ON_4$ = $C_6H_5.N<\begin{matrix}N=C.C_6H_5\\CO.C:N.C_6H_4.N(CH_3)_2\end{matrix}$. *B.* Aus Nitrosodimethylanilin und 1,3-Diphenylpyrazolon(5) (S. 603) in absolut alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Soda (S., B., *B.* **36**, 1133). — Stahlblaue Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: [illegible]. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroin, sonst leicht löslich. Liefert durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure 1,3-Diphenylpyrazolindion(4,5) (S. 603).

Diamid-Derivat des 1,3-Diphenyl-4-Ketopyrazolons(5) $C_{15}H_{12}ON_4$. *B.* Aus Diphenylpyrazolindion (S. 603) und Hydrazin in essigsaurer Lösung (S., B., *B.* **36**, 1136). — Zinnoberrothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 98—101°. Unlöslich in Ligroin und Wasser, sonst löslich.

Phenylhydrazon des 1,3-Diphenylketopyrazolons $C_{21}H_{16}ON_4$ = $C_6H_5.N<\begin{matrix}N=C.C_6H_5\\CO.C:N.NH.C_6H_5\end{matrix}$ s. **Benzolazodiphenylpyrazolon.** *Hptw. Bd. IV, S. 1490.*

4-Semicarbazon des 1,3-Diphenyl-4-Ketopyrazolons(5) $C_{16}H_{13}O_2N_5$ = $C_6H_5.N<\begin{matrix}N=C.C_6H_5\\CO.C:N.NH.CO.NH_2\end{matrix}$. Dunkelrothe Schuppen aus Eisessig. Schmelzp.: 205,5°. Löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Benzol und Aether (S., B., *B.* **36**, 1135).

Monoxim des 1,3-Diphenyl-4-Ketopyrazolons(5) $C_{15}H_{11}O_2N_3$ = $C_6H_5.N<\begin{matrix}N=C.C_6H_5\\CO.C:N.OH\end{matrix}$ (Gelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 200°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform u. s. w., unlöslich in Petroleumäther (S., B., *B.* **36**, 1135).

7) ***4-Phenylpyrazol*** $\begin{matrix}CH:N\\C_6H_5.C:CH\end{matrix}>NH$ (*S. 908*). *B.* Durch Erhitzen von 4-Phenylpyrazol-3(5)-Carbonsäure (S. [illegible]) zum Schmelzen (v. Pechmann, Burkard, *B.* **33**, 3596). Entsteht nicht bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Natrium Benzoylacetaldehyd (vgl. auch Buchner, Hachumian, *B.* **35**, 38). — Schmelzp.: 228° (v. P., Burkard). Abbau zu Pyrazolcarbonsäure(4): [illegible], Buchner, *B.* **35**, 34).

Dinitro-4-Phenylpyrazol $C_9H_6O_4N_4$ = $(NO_2)_2C_6H_3.C_3H_3N_2$. *B.* Neben einem Mononitroderivat, durch 12-stünd. Stehenlassen von 4-Phenylpyrazol mit rauchender Salpetersäure (Bu., Buchner, *B.* **35**, 34). — Hellgelbe Nadeln (aus viel Wasser). Schmelzp.: 208—209°.

***1,4-Diphenylpyrazolon(5)** $C_{15}H_{12}ON_2$ = $\begin{matrix}CH=N\\C_6H_5.CH.CO\end{matrix}>N.C_6H_5$ (*S. 906*). *B.* Vgl. auch: Bülow, *C.* **1900** I, 122.

Carbaminyl-4-Phenylpyrazolon(5) $C_{10}H_9O_2N_3$ = $\begin{matrix}CH=N\\C_6H_5.CH.CO\end{matrix}>N.CO.NH_2$. *B.* Durch Erhitzen des Semicarbazons des Formylphenylessigsäuremethylesters (Spl. Bd. II, S. 950) auf 170—173° (Bü., *C.* **1900** I, 122). — Hellgelbe Nädelchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 228—230°. Giebt in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ tiefdunkelrothe Färbung.

8) ***5(3)-Phenylpyrazol*** $N<\begin{matrix}NH.C.C_6H_5\\CH.CH\end{matrix}$ = $NH<\begin{matrix}N=C.C_6H_5\\CH:CH\end{matrix}$ (*S. 906—907*). *B.* Durch Erhitzen seiner 3(5)-Carbonsäure (S. 626) auf 140—150° bis zur Beendigung der CO_2-Entwickelung (Buchner, Lehmann, *B.* **35**, 36). Durch Einwirkung von Brom in Chloroform auf das Phenylpyrazolin aus Zimmtaldehyd + Hydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 885) (Bu., Hachumian, *B.* **35**, 42).

S. 906, Z. 14 v. u. statt: „4-Phenylpyrazol-3,5-Dicarbonsäure“ lies: „5-Phenylpyrazol-3,4-Dicarbonsäure“.

Derivate des 3-Phenylpyrazols s. *Hptw. Bd. IV, S. 905—906 sub Nr. 6 und Spl. Bd. IV, S. 603—604.*

Nitro-5(3)-Phenylpyrazol $C_9H_7O_2N_3$ = $NO_2.C_6H_4.C_3H_3N_2$. *B.* Das Nitrat entsteht beim allmählichen Eintragen von 5(3)-Phenylpyrazol in das zehnfache Gewicht gekühlter, rother, rauchender Salpetersäure (Bu., H., *B.* **35**, 38). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 192°. — $C_9H_7O_2N_3.HNO_3$. Nädelchen (aus verdünnter Salpetersäure). Zersetzt sich bei 182—184°.

Dinitro-5(3)-Phenylpyrazol $C_9H_6O_4N_4$ = $(NO_2)_2C_6H_3.C_3H_3N_2$. *B.* Durch Erwärmen einer Lösung von 5(3)-Phenylpyrazol in rother rauchender Salpetersäure (Bu., H., *B.* **35**, 39). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 212° (unter Zersetzung). — $Na.C_9H_5O_4N_4$. Citronengelb[illegible]. Verpufft beim Erhitzen.

S. 907, Z. 4 v. o. statt: „1,5-Diphenylpyrazolcarbonsäure" lies: „1,5-Diphenylpyrazoldicarbonsäure".

11) ***2-β-Pyridylpyrrol** (S. 907—908).*

S. 908, Z. 2 v. o. statt: „856" lies: „857".

1(N)-Methyl-4-Jodderivat *s.* **Jodnikotyrin,** *S. 575; ebenda sein Jodmethylat.*

12) ***2-Aminochinolin*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{N{=}C.NH_2}$ (*S. 908—909*). — $C_9H_8N_2.HAuCl_4$. Kryställchen. Schmelzp.: 263°. Schwer löslich (Marckwald, Meyer, *B.* **33**, 1894).

2-Amino-6-Chlorchinolin $C_9H_7NCl_2 = NC_9H_5Cl.NH_2$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von 2,6-Dichlorchinolin (S. 181) mit 4—5 Thln. Chlorzinkammoniak auf 200° (O. Fischer, *B.* **35**, 3683). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 152°.

2-Amino-8-Methoxychinolin $C_{10}H_{10}ON_2 = (CH_3O)(H_2N)C_9H_5N$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von 2-Chlor-8-Oxychinolin-Methyläther (S. 185) mit alkoholischem Ammoniak auf 180—200° (O. Fischer, *B.* **35**, 3681). — Blättchen aus Benzol + etwas Ligroïn; Nadeln aus heissem Wasser. Schmelzp.: 156°. — $C_{10}H_{10}ON_2.HAuCl_4$. Rothbraune Nadeln aus Alkohol.

2-Methylamino-8-Methoxychinolin $C_{11}H_{12}ON_2 = (CH_3.O)(CH_3.NH)C_9H_5N$. *B.* Durch 8—10-stdg. Erhitzen von 2-Chlor-8-Oxychinolin-Methyläther (S. 185) mit alkoholischer Methylaminlösung auf 180—190° (O. F., *B.* **35**, 3681). — Prismen aus Ligroïn. Schmelzpunkt: 151°. — Das Nitrosamin schmilzt bei 180°.

13) ***4-Aminochinolin*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH_2):CH}{N\quad\quad CH}$ (*S. 909—910*). **Jodäthylat** $C_{11}H_{13}N_2J = H_2N.C_9H_6N(C_2H_5)J$. *B.* Wird aus den Componenten bei 100° gewonnen (Claus, Frobenius, *J. pr.* [2] **56**, 186). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). Erweicht bei 226°. Schmelzpunkt: 232°.

Verbindung $C_{18}H_{11}O_7N_7$ oder $C_{18}H_{10}O_7N_7$. *B.* Wird in geringer Menge neben Dinitro-4-Aminochinolin (Hptw. Bd. IV, S. 910) beim Nitriren des 4-Aminochinolins mit Salpeter-Schwefelsäure erhalten (Claus, Frobenius, *J. pr.* [2] **56**, 200). — Krystallisirt aus verdünntem Alkohol. Zersetzt sich bei 285°. Ist in Wasser und Alkohol leichter löslich als das Dinitroproduct. Löst sich nur wenig in verdünnten Säuren, leicht in Alkalien. Die Alkalisalze bilden dunkelgelbe Nädelchen.

14) ***5-Aminochinolin:*** (*S. 910—912*). ***Bromaminochinolin** $C_9H_7N_2Br$ (*S. 910—911*).

NH_2

N

*S. 911, Z. 5 v. o. streiche: „Claus, Decker, J. pr. [2] **39**, 311".*

c) **3-Brom-5-Aminochinolin** $H_2N.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH.CBr}{N{=}CH}$. *B.* Durch Reduction von 3-Brom-5-Nitrochinolin (vgl. S. 188) (Claus, Decker, *J. pr.* [2] **39**, 311; vgl. Cl., Setzer, *J. pr.* [2] **53**, 413). — Nadeln. Schmelzp.: 135°. Durch Austausch von NH_2 gegen Brom entsteht 3,5-Dibromchinolin.

Acetylderivat $C_{11}H_9ON_2Br = CH_3.CO.NH.C_9H_5BrN$. Nadeln. Schmelzp.: 212° (Cl., D.).

***Aminooxychinolin** $C_9H_8ON_2 = (HO)(NH_2)C_9H_5N$ (*S. 911—912*). c) ***5-Amino-6-Oxychinolin** (*S. 911*). ***5-Amino-6-Oxychinolinäthyläther** $C_{11}H_{12}ON_2 = (C_2H_5.O)(H_2N)C_9H_5N$ (*S. 911*). *B.* {Durch Reduction .... (Vis, ...}; D.R.P. 69035; *Frdl.* III, 961).

d) ***5-Amino-8-Oxychinolin** (*S. 911—912*). *B.* {.... Elektrolyse .... 5-Nitrochinolin .... (Gattermann, ...}; D.R.P. 80978; *Frdl.* IV, 57).

***Methyläther** $C_{10}H_{10}ON_2 + H_2O = (CH_3.O)(H_2N)C_9H_5N + H_2O$ (*S. 912*). *B.* .... }(Vis, ...}; D.R.P. 65110; *Frdl.* III, 961).

***Aethyläther** $C_{11}H_{12}ON_2 = (C_2H_5.O)(H_2N)C_9H_5N$ (*S. 912*). {*B.* .... (Vis, ...}; D.R.P. 60308; *Frdl.* III, 958).

***5-Acetamino-8-Methoxychinolin** $C_{12}H_{12}O_2N_2 + H_2O = (CH_3.O)(C_2H_3O.NH)C_9H_5N + H_2O$ (*S. 912, Z. 15 v. o.*). Physiologisch unwirksam (Freyss, Paira, *C.* **1903** I, 36).

S. 912, Z. 25 v. o. statt: „206—207°" lies: „205°".

***5-Benzoylamino-8-Aethoxychinolin (Analgen)** $C_{18}H_{16}O_2N_2 = (C_2H_5.O)(C_6H_5.CO.NH)C_9H_5N$ (*S. 912*). Gelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 206°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Besitzt antipyretische und antineuralgische Eigenschaften (Dahl & Co., D.R.P. 65111; *Frdl.* III, 959).

Die Artikel **Diacetat** $C_{15}H_{12}O_5N_2$ (*S. 912, Z. 34—35 v. o.*) *und* **Dibenzoat** $C_{23}H_{16}O_3N_2$ (*S. 912, Z. 36—37 v. o.*) *sind hier zu streichen. Vgl. dagegen S. 606, sub Nr. 17.*

15) * ***6-Aminochinolin:***
(*S. 912—913*). *B.* Neben p-Azochinolin durch Reduction von p-Nitrochinolin mit Eisenpulver in siedender alkoholischer Lösung bei Gegenwart eines Metallchlorids ($CaCl_2$, $MgCl_2$) (KNUEPPEL, *A.* **310**, 75). — $C_9H_8N_2.HCl$. Aus dem Dichlorhydrat $C_9H_8N_2.2HCl$ (Hptw. Bd. IV, S. 912) und 6-Aminochinolin in wässeriger Lösung (KN., *A.* **310**, 78). Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 109°.

N-Sulfinsäure $C_9H_8O_2N_2S$ = $HO_2S.NH.C_9H_6N$. *B.* Durch Einwirkung von trocknem SO_2 auf eine Lösung von 6-Aminochinolin in wasserfreiem Aether (KN., *A.* **310**, 77). — Kanariengelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 124°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Benzol und Aether.

Thionyl-6-Aminochinolin $C_9H_6ON_2S$. Schwefelgelbe, angenehm aromatisch riechende Nädelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 64—65° (KN., *A.* **310**, 76).

***6-Acetaminochinolin** $C_{11}H_{10}ON_2$ = $NC_9H_6.NH.CO.CH_3$ (*S. 913*). *B.* Durch Einwirkung von Acetanhydrid auf eine Lösung von 6-Aminochinolin in Eisessig (KN., *A.* **310**, 79). — Weisse Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 138°. Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser und Aether. — $C_{11}H_{10}ON_2.HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Tartrat $3C_{11}H_{10}ON_2.4C_4H_6O_6$. Nädelchen. Schmelzp.: 226°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. — Salicylat $C_{11}H_{10}ON_2.C_7H_6O_3$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 140°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Jodmethylat des 6-Acetaminochinolins $C_{12}H_{13}ON_2J$ = $CH_3J.NC_9H_6.NH.CO.CH_3$. *B.* Aus 6-Acetaminochinolin (s. o.) und CH_3J in Methylalkohol bei 100° oder siedendem Benzol (KN., *A.* **310**, 81). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 268°. Leicht löslich in heissem Wasser, schwer in Alkohol und Benzol.

***6-Benzoylaminochinolin** $C_{16}H_{12}ON_2$ = $NC_9H_6.NH.CO.C_6H_5$ (*S. 913*). *B.* Durch Einwirkung von Benzoylchlord + Alkali auf 6-Aminochinolin (KN., *A.* **310**, 82). — Gelbliche Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 169°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Liefert gut krystallisirte Salze.

6-Carboxäthylaminochinolin $C_{12}H_{12}O_2N_2$ = $NC_9H_6.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf 6-Aminochinolin in Benzol oder in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (KN., *A.* **310**, 79). — Tafeln (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 168°. Schwer löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol und Benzol.

6-Amino-1-Methylchinolon(2) $C_{10}H_{10}ON_2$ =
B. Durch Reduction von 6-Nitro-Methylchinolon mit Schwefelammonium in Alkohol (DECKER, ENGLER, *B* **36**, 1173). — Gelbe Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 165°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sonst weniger löslich. Ist mit Wasserdämpfen flüchtig und besitzt charakteristischen Geruch. In Säuren leicht löslich ohne Färbungserscheinungen. — Saures salzsaures Salz. Schmelzp.: 277°. Sehr leicht löslich.

Acetylderivat $C_{12}H_{12}O_2N_2$ = $C_2H_3O.NH.C_{10}H_8ON$. Krystalle (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 278—281° (D., E., *B.* **36**, 1174).

16) * ***7-Aminochinolin:***

(*S. 913*). **Aminocarbostyril(?)** $C_9H_8ON_2$ = $H_2N.C_6H_3<\begin{matrix}CH:CH\\ N{=}C(OH)\end{matrix}$.
B. Durch Reduction von o,p-Dinitrozimmtsäure mit Sn + HCl (FRIEDLÄNDER, FRITSCH, *M.* **23**, 538). — Farblose, sich allmählich röthende Nadeln (aus Wasser oder verdünntem Alkohol) Schmelzp.: oberhalb 250°. Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser. Liefert mit Säuren gut krystallisirende Salze. Verbindet sich nicht mit Basen.

17) * ***8-Aminochinolin:***
(*S. 913—915*).

S. 913, Z. 3 v. u. hinter: „J. pr." schalte ein: „[2]".

***8-Aminooxychinolin** $C_9H_8ON_2$ = $(HO)(H_2N)C_9H_5N$ (*S. 915*). a) *8-Amino-5-Oxychinolin (*S. 915*). **Diacetylderivat** $C_{13}H_{12}O_3N_2$ = $(C_2H_3O.O)(C_2H_3O.NH)C_9H_5N$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 153—154° (GATTERMANN, *B.* **27**, 1940).

Dibenzoylderivat $C_{23}H_{16}O_3N_2$ = $(C_6H_5.CO.O)(C_6H_5.CO.NH)C_9H_5N$. Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 180° (G.).

8-Anilino-6-Oxy-5,7-Dichlorchinolin *s. Hptw. Bd. IV, S. 278, Z. 22 v. o.*

S. 915, Z. 19 v. u. statt: „210°" lies: „216°".

***Verbindung** $C_6H_4Br.N<\begin{smallmatrix}CH:CH\\ N{=}CBr\end{smallmatrix}$ (?) (*S. 915, Z. 9—7 v. u.*). *Der Artikel ist hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. IV, S. 497, Z. 14—11 v. u.*

19) ***6-Methylchinazolin:***

$$H_3C\cdot C_6H_3\begin{smallmatrix}CH{\cdot\cdot}N\\ N{\cdot\cdot}CH\end{smallmatrix}$$

6-Methyl-4-Oxychinazolin $C_9H_8ON_2 = CH_3.C_6H_3<\begin{smallmatrix}C(OH):N\\ N{-\!-\!-}CH\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Erhitzen von 0,5 g 4-Amino-m-Toluylsäure mit 0,25 g Formamid auf 120—130° (F. Ehrlich, *B.* **34**, 3376). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 251°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, heissem Wasser, Säuren und Alkalien. — $(C_9H_8ON_2.HCl)_2PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: ca. 290° (unter Schäumen).

20) ***4-Phenylglyoxalin*** $\begin{smallmatrix}H.C.NH\\ C_6H_5.C{-}N\end{smallmatrix}{>}CH$. *B.* Durch Eintropfenlassen einer Lösung von Phenylglyoxal in 40%igem Formaldehyd zu conc. wässerigem Ammoniak (Pinner, *B.* **35**, 4135). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 128—129°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Benzol und heissem Wasser. Beständig gegen kochende Kalilauge. Liefert durch Erwärmen mit CH_3J ein Ammoniumsalz, welches beim schwachen Erwärmen mit Kalilauge (unter völliger Zersetzung) Methylamin abspaltet. — $(C_9H_8N_2.HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$. Orangerothe Prismen. Schmelzp.: 215° (unter Zersetzung). Verliert bei 120° 2 Mol. H_2O.

****Verbindungen*** $C_9H_8ON_2$ (*S. 915—916*). c) Benzenylazoximäthenyl $C_6H_5.C<\begin{smallmatrix}N.O\\ N\end{smallmatrix}{>}C.CH_3$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1201.*

Salicenylazoximäthenyl $C_9H_8O_2N_2 = OH.C_6H_4.C<\begin{smallmatrix}N.O\\ N\end{smallmatrix}{>}C.CH_3$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1502.*

m-Oxybenzenylazoximäthenyl *s. Hptw. Bd. II, S. 1518—1519; das* **p-Derivat** *und seinen Methyläther s. Hptw. Bd. II, S. 1531, Z. 7 v. o. und Z. 18 v. u.*

d) 4-Furfural-3-Methylpyrazol $N<\begin{smallmatrix}N{=}C.CH_3\\ CH.C:CH.C_4H_3O\end{smallmatrix}$. **4-Furfural-3-Methyl-1-Phenylpyrazolon(5)** $C_{15}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5.N<\begin{smallmatrix}N{=}C.CH_3\\ CO.C:CH.C_4H_3O\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Erwärmen äquimolekularer Mengen 3-Methyl-1-Phenylpyrazolon(5) und Furfurol (Tambor, *B.* **33**, 870). — Violette Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 111—112°. Lösung in conc. Schwefelsäure warzbraun, auf Zusatz von Wasser grün, dann violett, schliesslich schwach blau.

****Verbindungen*** $C_9H_8N_2S$ (*S. 916*). a) *2-Amino-4-Phenylthiazol $\begin{smallmatrix}S.C.NH_2\\ |\quad{>}N\\ HC:C.C_6H_5\end{smallmatrix}$ (*S. 916, Z. 15 v. o.*). ***Methylderivate** $C_{10}H_{10}N_2S$ (*S. 916*). c) *2-Phenylamino-4-Methylpenta-1,3-Thiazadien(2,4) (*S. 916, Z. 16—13 v. u.*). *Der Artikel ist hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. IV, S. 520, Z. 5 v. o. und Spl. Bd. IV, S. 366, Z. 12 v. o.*

b) 2-Amino-5-Phenylthiazol $\begin{smallmatrix}S.C.NH_2\\ |\quad{>}N\\ C_6H_5.C:CH\end{smallmatrix}$. **2-Imino-3,5-Diphenylthiazolon(4), Diphenylpseudothiohydantoïn** $\begin{smallmatrix}S{-}C:NH\\ |\quad{>}N.C_6H_5\\ C_6H_5.CH.CO\end{smallmatrix}$ *s. S. 594.*

c) p-Homobenzenylazosulfimmethenyl $CH_3.C_6H_4.C<\begin{smallmatrix}N.S\\ N\end{smallmatrix}{>}CH$. **Sulfhydrylderivat** und Derivate desselben *s. Hptw. Bd. II, S. 1343, Z. 11 v. u. und Hptw. Bd. IV, S. 851, Z. 9 v. u. bis S. 852, Z. 3 v. o.*

3. *Basen $C_{10}H_{10}N_2$ (*S. 917—938*).

1) ****1,2-Diaminonaphtalin*** $C_{10}H_6(NH_2)_2$ (*S. 917—921*). *B.* Aus seiner 5-Sulfonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 920) durch Reduction mit Natriumamalgam in Gegenwart von

Natriumsulfit (Gattermann, Schulze, *B.* **30**, 58). — Wird von Oxalester in Dioxynaphtochinoxalin (1,2-Naphtylenoxamid, vgl. unten) übergeführt (R. Meyer, Müller, *B.* **30**, 772).

N,N′-Dimethyl-1,2-Naphtylenharnstoff $C_{13}H_{12}ON_2 = C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)}{N(CH_3)}>CO$. *B.* Aus N,N′-Dimethyldihydronaphtimidazolol (S. 636) mit Natronlauge durch mehrstündiges Erhitzen, Destilliren oder Oxydiren mit $KMnO_4$ (O. Fischer, Fussenegger, *B.* **34**, 940). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 171°.

***1,2-Naphtylenoxamid** $C_{12}H_8O_2N_2 = C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.CO}{NH.CO}$ (*S. 919*). *Vgl. dazu* **1,2-Naphtodioxychinoxalin** *Hptw. Bd. IV, S. 999—1000 und* **Dioxynaphtochinoxalin** *Hptw. Bd. IV, S. 1000.*

Base $C_{24}H_{20}N_4$ (Formaldehydderivat des Naphtylendiamins). *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von 1,2-Diaminonaphtalin mit Formaldehydlösung (O. Fischer, Wreszinski, *B.* **25**, 2713). — Würfel (aus Alkohol + Benzol). Schmelzp.: 165°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol und Aether. — $C_{24}H_{20}N_4.2HCl$. Nadeln.

S. 920, Z. 24 v. o. die Structurformel muss lauten: $C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:CH.C_6H_4.OH}{NH.C_6H_5}$.

2) ***1,3-Diaminonaphtalin*** $C_{10}H_6(NH_2)_2$ (*S. 921*). *B.* Durch Erhitzen der Natriumsalze der 1-Naphtol- oder 1-Naphtylaminsulfonsäure(3) mit Ammoniak und Salmiak auf 160—180° (Kalle & Co., D.R.P. 89061; *Frdl.* **IV**, 598). — Sulfat. Nädelchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Am Stickstoff substituirte 1,3-Naphtylendiamine bezw. ihre Sulfonsäuren entstehen aus solchen Naphtol- bezw. Naphtylamin-Sulfonsäuren, welche mindestens eine Sulfogruppe in Metastellung zu OH bezw. NH_2 enthalten, durch Erhitzen mit aromatischen Aminen und deren Chlorhydraten (Bayer & Co., D.R.P. 75296, 76414, 77866, 78854; *Frdl.* **III**, 500; **IV**, 594—598). Die von diesen Producten sich ableitenden Azofarbstoffe gehen durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Azinfarbstoffe über (B. & Co., D.R.P. 82240; *Frdl.* **IV**, 392). Verwendung der symmetrischen 1,3-Diarylnaphtylendiamine oder 1,3-Alkylarylnaphtylendiamine und ihrer Sulfonsäuren für Azinfarbstoffe s. ferner: B. & Co., D.R.P. 78497, 79189, 80778, 86222, 86223, 86224, 87671; *Frdl.* **IV**, 426—437.

1,3-Diaminonaphtalinsulfonsäuren $C_{10}H_{10}O_3N_2S = (NH_2)_2C_{10}H_5.SO_3H$. a) Sulfonsäure(5). *B.* Durch 6—8-stdg. Erhitzen von Naphtalintrisulfonsäure(1,3,5) mit NaOH auf 140—150° und 12—20-stdg. Erhitzen des Reactionsproducts mit Ammoniak und Salmiak auf 175° (Kalle & Co., D.R.P. 94075; *Frdl.* **IV**, 601). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

b) Sulfonsäure(6). *B.* Durch Erhitzen von 1-Naphtol- oder 1-Naphtylamin-Disulfonsäure(3,6) mit Ammoniak und Salmiak auf 160—180° (K. & Co., D.R.P. 89061, 94075; *Frdl.* **IV**, 598, 600; Friedländer, Taussig, *B.* **30**, 1462). — Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Verwendung für Azofarbstoffe: K. & Co., D.R.P. 92654; *Frdl.* **IV**, 955; D.R.P. 93595; *Frdl.* **IV**, 956; D.R.P. 96669; *C.* **1898** II, 317; D.R.P. 109063; *C.* **1900** I, 1215; D.R.P. 117299; *C.* **1901** I, 430; D.R.P. 117300; *C.* **1901** I, 922; D.R.P. 117801; *C.* **1901** I, 549; D.R.P. 122149; *C.* **1901** II, 250; D.R.P. 123584; *C.* **1901** II, 751; D.R.P. 130720; *C.* **1902** I, 1184.

c) Sulfonsäure(7). *B.* Durch Erhitzen von 1-Naphtol- oder 1-Naphtylamin-Disulfonsäure(3,7) mit Ammoniak und Salmiak auf 160—180° (K. & Co., D.R.P. 89061; *Frdl.* **IV**, 599). — Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser.

d) Sulfonsäure(8). *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes der 1-Naphtylamin- oder 1-Naphtoldisulfonsäure(3,8) mit Ammoniak und Salmiak auf 160—180° (K. & Co., D.R.P. 89061; *Frdl.* **IV**, 599). — Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Die wässerige Lösung fluorescirt grün und wird von $FeCl_3$ rothbraun gefärbt.

1,3-Di-p-tolylnaphtylendiaminsulfonsäure(8) $C_{24}H_{22}O_3N_2S = C_{10}H_5(NH.C_7H_7)_2.SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Naphtylamindisulfonsäure(3,8) mit p-Toluidin und salzsaurem Toluidin (Bayer & Co., D.R.P. 75296; *Frdl.* **III**, 500). — Schwer löslich in heissem Wasser mit gelber Farbe, sehr wenig in Alkohol. — $Na.C_{24}H_{21}O_3N_2S$. Farblos. Leicht löslich in warmem Wasser.

1,3-Naphtylendiamindisulfonsäure $C_{10}H_{10}O_6N_2S_2 = (NH_2)_2C_{10}H_4(SO_3H)_2$. a) Disulfonsäure(5,7). *B.* Durch Erhitzen von 1-Naphtoltrisulfonsäure(3,5,7) mit Ammoniak und Salmiak auf 160—180° (K. & Co., D.R.P. 90906; *Frdl.* **IV**, 600). — Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Die neutralen Lösungen derselben werden von $FeCl_3$ gelbroth, von Chlorkalk braunroth gefärbt. Liefert beim Erhitzen mit NaOH auf 210° eine in Wasser fast unlösliche Diaminonaphtolsulfonsäure (K. & Co., 92239; *Frdl.* **IV**, 608).

b) Disulfonsäure(6,8). *B.* Durch Erhitzen von 1-Naphtol- oder 1-Naphtylamintrisulfonsäure(3,6,8) mit Ammoniak und Salmiak auf 160—180° (K. & Co., D.R.P. 90905; *Frdl.* IV, 599). — Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Die wässerige Lösung fluorescirt grün und wird von $FeCl_3$ tiefgrün, von $K_2Cr_2O_7$ blauroth, von Chlorkalk weinroth, von salpetriger Säure braun gefärbt.

3) ***1,4-Diaminonaphtalin*** $C_{10}H_6(NH_2)_2$ (*S. 921—923*). Giebt beim Kochen mit Oxalester 1,4-Naphtylendioxamidsäureäthylester (Hptw. Bd. IV, S. 922) (R. Meyer, Müller, *B.* **30**, 772). Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: Soc. St. Denis, Vidal, D.R.P. 90369; *Frdl.* IV, 1051. Verwendung des 1,4-Naphtylendiamins bezw. seiner Acetylverbindung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farbw., D.R.P. 67426; *Frdl.* III, 537; D.R.P. 79952; *Frdl.* IV, 729; vgl. auch: H. F., D.R.P. 68022; *Frdl.* III, 561; Bayer & Co., D.R.P. 117972; *C.* **1901** I, 550.

S. 922, Z. 3 v. o. statt: „B. 286" lies: „A. 286".

1-Aethylamino-4-p-Oxyanilinonaphtalin $C_{18}H_{18}ON_2 = C_2H_5.NH.C_{10}H_6.NH.C_6H_4.OH$. *B.* Man reducirt das Product der gemeinsamen Oxydation von Monoäthyl-α-Naphtylamin und p-Aminophenol (Cassella & Co., D.R.P. 133481; *C.* **1902** II, 555). — Schmelzpunkt: 170°.

α-Naphtyl-Thionylnaphtylendiamin $C_{20}H_{14}ON_2S = OS:N.C_{10}H_6.NH.C_{10}H_7$. *B.* Aus α-Naphtylnaphtylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 922) und $SOCl_2$ in Benzol (Franke, *B.* **31**, 2182). — Rothe Krystalle. Schmelzp.: 120°. Sehr beständig.

***Acetnaphtylendiamin, p-Amino-Acetnaphtalid** $C_{12}H_{12}ON_2 = H_2N.C_{10}H_6.NH.C_2H_3O$ (*S. 922*). Verwendung für Azofarbstoffe: Leonhardt & Co., D.R.P. 121667; *C.* **1901** II, 76.

S. 922, Z. 24 v. o. hinter „Liebermann" schalte ein: „A. 183, 239".

p-Tolylaminonaphtyl-μ-Cyanazomethin-p-Nitrophenyl $C_{25}H_{18}O_2N_4 = CH_3.C_6H_4.NH.C_{10}H_6.N:C(CN).C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus p-Nitroso-α-Naphtyl-p-tolylamin und p-Nitrobenzylcyanid in Alkohol durch Sodalösung (Gnehm, Rübel, *J. pr.* [2] **64**, 505). — Violette Blätter aus Benzol; braune Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 218°. Leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol, unlöslich in Wasser. Wird durch verdünnte Säuren gespalten.

1,4-Diaminonaphtalinsulfonsäure $C_{10}H_{10}O_3N_2S = C_{10}H_5(NH_2)_2.SO_3H$. a) Sulfonsäure(2). *B.* Eine neutrale, mit essigsaurem Natrium versetzte Lösung von 1-aminonaphtalin-2-sulfosaurem Ammonium wird mit der berechneten Menge Diazobenzol combinirt und der entstehende Farbstoff durch Zinnchlorür gespalten (Oesterreich, *C.* **1899** I, 287). — Fast farblose Krystalle, die sich an der Luft schnell blauviolett färben. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Die Lösung des Ammonsalzes nimmt beim Stehen intensiv grüne Fluorescenz an. Lässt sich, selbst mit überschüssiger salpetriger Säure, nicht in eine Tetrazoverbindung, sondern nur in eine Diazoaminosäure überführen. Tetrazofarbstoffe kann man daher nur in zwei auf einander folgenden Operationen gewinnen (Levinstein Limited, Crumpsall Vale Chem. Works, D.R.P. 102160; *C.* **1899** I, 1231). Verwendung zur Darstellung schwarzer Disazofarbstoffe: L., Ch. W., D.R.P. 115990; *C.* **1900** II, 1143.

b) Sulfonsäure(6). *B.* Durch Kochen von 1-Amino-4-Acetaminonaphtalinsulfonsäure(6) (s. u.) mit verdünnter Schwefelsäure (Dahl & Co., D.R.P. 66854; *Frdl.* III, 499). Ein Gemisch der 1- und 4-Acetylverbindung entsteht, wenn man ein Gemisch von 1-Naphtylaminsulfonsäure(6) und (7) folgeweise acetylirt, nitrirt und reducirt (Cassella & Co., D.R.P. 74177; *Frdl.* III, 499). — Krystallpulver. Sehr wenig löslich in Wasser. Verwendung für Azofarbstoffe: C. &. Co., D.R.P. 78831, 79910; *Frdl.* IV, 732, 733; D.R.P. 127362; *C.* **1902** I, 151.

Formylderivate: Gäss, D.R.P. 138030, 138031; *C.* **1903** I, 109.

***1-Amino-4-Acetaminonaphtalinsulfonsäure(6)** $C_{12}H_{12}O_4N_2S = C_{10}H_5(SO_3H)(NH_2).NH.CO.CH_3$ (*S. 923*). *B.* {. . . (Ammelburg, ...}; D. & Co., D.R.P. 66354; *Frdl.* III, 498). Man behandelt die Salze der 1,4-Naphtylendiaminsulfonsäure(6) in wässeriger Lösung mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid (Bayer & Co., D.R.P. 109609, *C.* **1900** II, 458). Man erhitzt 1,4-Naphtylendiaminsulfonsäure(6) mit verdünnter (65 bis 70%iger) Essigsäure (C. & Co., D.R.P. 116922; *C.* **1901** I, 148). — Verwendung für Azofarbstoffe: D. & Co., D.R.P. 65273; *Frdl.* III, 563; C. & Co., D.R.P. 87134; *Frdl.* IV, 785. — Platinsalz. Nädelchen aus Wasser.

1,4-Diaminonaphtalindisulfonsäure(3,6) $C_{10}H_{10}O_6N_2S_2 = C_{10}H_4(NH_2)_2(SO_3H)_2$. Verwendung für Azofarbstoffe: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 121228; *C.* **1901** I, 1395.

4) ***1,5-Diaminonaphtalin*** (*S. 923—924*). *B.* {Beim Erhitzen . . . . 1,5-Dioxynaphtalin . . . . NH_3 . . . . (Ewer, Pick, *A.* **247**, 361}; D.R.P. 45549; *Frdl.* II, 276). Aus

Schwefelsäure auf 120° entsteht Aminonaphtolsulfonsäure-H (vgl. Spl. Bd. II, S. 516—517) (C. & Co., D.R.P. 70780; *Frdl.* III, 457).

b) Sulfonsäure(4). *B.* Durch Reduction der 1,8-Dinitronaphtalin-4-Sulfonsäure (erhalten durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf 1-Nitronaphtalin-5-Sulfonsäure) (C. & Co., D.R.P. 70019; *Frdl.* III, 454). — Sehr wenig löslich in Wasser. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht 8-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(4), durch Erhitzen mit Kalkmilch unter Druck die 1,8-Dioxynaphtalinsulfonsäure(4) (C. & Co., D.R.P. 75962; *Frdl.* IV, 548). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Bisulfitlösung entsteht der Schwefligsäureester der 8-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(4) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 120690; *C.* **1901** I, 1395). Bei der gleichzeitigen oder auf einander folgenden Einwirkung von Aceton und Bisulfit entsteht 8-Aminonaphtol(1)-Sulfonsäure(5) (B. A.- u. S., D.R.P. 120016; *C.* **1901** I, 1074). Verwendung für Azofarbstoffe: B. A.- u. S., D.R.P. 121228; *C.* **1901** I, 1395. Verwendung zur Darstellung von Azoaziminofarbstoffen: C. & Co., D.R.P. 77425; *Frdl.* IV, 766; D.R.P. 139908; *C.* **1903** I, 797. — Sulfat. Nadeln.

***1,8-Diaminonaphtalindisulfonsäure** $C_{10}H_{10}O_6N_2S_2 = C_{10}H_4(NH_2)_2(SO_3H)_2$ (*S. 925*). a) *Disulfonsäure(3,6) (*S. 925*). *B.* Durch Nitrirung von Naphtalindisulfonsäure(3,6) (C. & Co., D.R.P. 61174; *Frdl.* III, 483). — Wird durch Erhitzen mit verdünnten Säuren oder Alkalien in Aminonaphtoldisulfonsäure-H (Spl. Bd. II, S. 517) bezw. bei höherer Temperatur in Chromotropsäure (Spl. Bd. II, S. 597) übergeführt (C. & Co., D.R.P. 67062, 75153; *Frdl.* III, 466; Bayer & Co., D.R.P. 69190; *Frdl.* III, 465). Liefert mit Phtalsäure einen gelben Farbstoff, dessen Lösung in Schwefelsäure gelblichroth ist und dessen wässerige Lösung mit Chlorbaryum ein orangerothes, sehr wenig lösliches Baryumsalz giebt (Pollak, D.R.P. 122854; *C.* **1901** II, 448). Ueber Azofarbstoffe mit p-Nitrodiazobenzol: C. & Co., D.R.P. 83507; *Frdl.* III, 608, mit anderen Diazokörpern und deren Sulfonsäuren: C. & Co., D.R.P. 62368; *Frdl.* III, 606. Verwendung zur Darstellung von Disazofarbstoffen: C. & Co., D.R.P. 64602; *Frdl.* III, 682. Ueberführung von Azofarbstoffen der 1,8-Diaminonaphtalindisulfonsäure(3,6) in solche der 8-Aminonaphtol(1)-Disulfonsäure(3,6): C. & Co., D.R.P. 70031; *Frdl.* III, 605, in Azoaziminofarbstoffe: C. & Co., D.R.P. 77425; *Frdl.* IV, 766.

b) Disulfonsäure(4,x), α_1,α_4-Naphtylendiaminsulfonsäure L. *B.* Durch Sulfuriren von 1,8-Naphtylendiaminsulfonsäure(4) (s. o.) (C. & Co., D.R.P. 72584; *Frdl.* III, 472). — Silberglänzende Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Durch Erhitzen mit verdünnter Mineralsäure entsteht Aminonaphtoldisulfonsäure L (Spl. Bd. II, S. 518).

1,8-Naphtylendiamintrisulfonsäure 2,4,7 oder 2,4,6) $C_{10}H_{10}O_9N_2S_3 = C_{10}H_3(NH_2)_2(SO_3H)_3$. *B.* Durch Kochen von 1,8-Dinitronaphtalin mit $NaHSO_3$-Lösung (Fischesser & Co., D.R.P. 79577; *Frdl.* IV, 565). — $Na_2.C_{10}H_8O_9N_2S_3 + 2H_2O$. Krystallinisch. In Wasser mit schwach grünlicher Fluorescenz leicht löslich. $FeCl_3$ färbt die Lösung gelbbraun. — $Ba.C_{10}H_8O_9N_2S_3 + 3H_2O$. In Wasser schwerer löslich, als das saure Natriumsalz.

8) ****2,3-Diaminonaphtalin*** $C_{10}H_6(NH_2)_2$ (*S. 925*). *B.* {.... (Friedländer, Zakrzewski, ...}; Höchster Farbw., D.R.P. 73076; *Frdl.* III, 496).

2,3-Diaminonaphtalinsulfonsäure(6) $C_{10}H_{10}O_3N_2S = C_{10}H_5(NH_2)_2.SO_3H$. *B.* Man erhitzt 2,3-Dioxynaphtalinsulfonsäure(6) (Spl. Bd. II, S. 598) mit 2—3 Thln. conc. Ammoniak auf 200—220° (Oesterreich, *C.* **1899** I, 288). — Farblose Nädelchen. Sehr wenig löslich in heissem Wasser. Verwendung für Azofarbstoffe: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 84461; *Frdl.* IV, 1014. — Kalium- und Natriumsalz sind schwer löslich in Wasser. Blättchen. — $Ba(C_{10}H_9O_3N_2S)_2$.

9) ****2,6-Diaminonaphtalin*** $C_{10}H_6(NH_2)_2$ (*S. 925*). *B.* Beim Erhitzen von 2,6-Dioxynaphtalin (Spl. Bd. II, S. 598) mit Ammoniak oder Ammoniumsalzen auf hohe Temperaturen (Ewer, Pick, D.R.P. 45788; *Frdl.* II, 277). Aus 2,6-Dioxynaphtalin durch Erhitzen (7 Stunden) mit Chlorcalcium-Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 270° (Jacchia, *A.* **323**, 132). — Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 216—218° (E., P.); 217,2° (J., *A.* **323**, 130, 131). — $C_{10}H_{10}N_2.2HCl$. Sehr wenig löslich in Wasser (J.).

2,6-Dianilinonaphtalin $C_{22}H_{18}N_2 = C_{10}H_6(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim mehrstündigen Erhitzen von 2,6-Dioxynaphtalin (Spl. Bd. II, S. 598) mit salzsaurem Anilin und Anilin auf 170° (Leonhardt & Co., D.R.P. 54087; *Frdl.* II, 182). — Schmelzp.: 210°. Giebt durch Condensation mit Nitrosodimethylamin das „Azingrün GB"; vgl. auch: L. & Co., D.R.P. 56990, 58576; *Frdl.* III, 322, 323.

2,6-Diaminonaphtalinsulfonsäure(8) $C_{10}H_{10}O_3N_2S = C_{10}H_5(NH_2)_2(SO_3H)$. *B.* Aus 6-Nitro-2-Naphtylaminsulfonsäure(8) (Spl. Bd. II, S. 345) durch Reduction mittels $SnCl_2$ in saurer Lösung (Friedländer, *B.* **26**, 3033; Jacchia, *A.* **323**, 130). — Grauweisse Tafeln. Giebt keine krystallisationsfähigen Salze.

Frdl. III, 48
Frdl. IV,
kaltem Wasser

b) Disulfonsäure
Lösung
leicht lösliche Krystalle. Die
gelbe, die Lösungen der
blau, später violett gefärbt.

c) *1,6-Diaminonaphth
nitronaphthalin mit $SnCl_2$
hydrat. Hellgraue Nadel

*1,6 Diaminonaphth
(Fumaldamin
Verwendung für A
*1,6 Diaminon
a) *Disulfonsäure
D.R.P. 79000;

d) *1,8-Diam
duction von 1,8
mit Zn
D.R.P.

1-α-Naphtyl-4-p-Tolylthiosemicarbazid $C_{18}H_{17}N_3S = C_{10}H_7.NH.NH.CS.NH.C_6H_4.CH_3$. Schmelzp.: 169° (M., *B.* **32**, 1087).

Di-1,4-α-Naphtylthiosemicarbazid $C_{21}H_{17}N_3S = C_{10}H_7.NH.NH.CS.NH.C_{10}H_7$. *B.* Aus α-Naphtylhydrazin und α-Naphtylsenföl (Hptw. Bd. II, S. 609) in Alkohol (M., *B.* **32**, 1087). — Schmelzp.: 192°.

1-α-Naphtyl-4-β-Naphtylthiosemicarbazid $C_{21}H_{17}N_3S = C_{10}H_7.NH.NH.CS.NH.C_{10}H_7$. *B.* Aus α-Naphtylhydrazin und β-Naphtylsenföl (Hptw. Bd. II, S. 619) in Alkohol (M., *B.* **32**, 1087). — Schmelzp.: 179°.

***3-α-Naphtyl-5-Anilinothiobiazolon(2)** $C_{18}H_{13}ON_3S = \begin{array}{l} C_6H_5.NH.C.S \\ \quad\quad\quad \| \;>CO \\ \quad\quad N.N.C_{10}H_7 \end{array}$ (*S. 927, Z. 13 v. o.*). Schmelzp.: 224° (M., *B.* **32**, 1087)

3-α-Naphtyl-5-β-Naphtylaminothiobiazolon(2) $C_{22}H_{15}ON_3S = \begin{array}{l} C_{10}H_7.NH.C.S \\ \quad\quad\quad\quad \| \;>CO \\ \quad\quad\quad N.N.C_{10}H_7 \end{array}$. *B.* Aus 1-α-Naphtyl-4-β-Naphtylthiosemicarbazid (s. o.) und Phosgen in Benzol (M., *B.* **32**, 1087). — Schmelzp.: 233°.

α-Naphtyl-Thiobiazolthionthiol $C_{12}H_8N_2S_3 = \begin{array}{l} C_{10}H_7.N\text{—}N \\ \quad CS.S.C.SH \end{array}$. *B.* Aus α-Naphtylhydrazin, CS_2 und KOH bei längerem Kochen mit Alkohol (Bu., Münker, *J. pr.* [2] **60**, 213). — Hellgelbe Krystallwarzen aus Aether. Schmelzp.: 127°.

S-Benzoylderivat $C_{19}H_{12}ON_2S_3 = C_{12}H_7N_2S_2.S.CO.C_6H_5$. Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 146° (Bu., Mü., *J. pr.* [2] **60**, 214).

Disulfid $C_{24}H_{14}N_4S_6 = (C_{12}H_7N_2S_2)_2S_2$. Hellgelbe Blättchen aus Chloroform-Alkohol. Schmelzp.: 228° (Bu., Mü., *J. pr.* [2] **60**, 214).

Oxalhydroxamsäurederivat des α-Naphtylhydrazins $C_{12}H_{11}O_3N_3 = C_{10}H_7.NH.NH.CO.C(OH):N.OH$. *B.* Aus Oxalyl-α-Naphtylhydrazidsäureäthylester (Hptw. Bd. IV, S. 927), NH_4OCl und Natriumäthylat in conc. alkoholischer Lösung bei 50° (Thiele, Pickard, *A.* **309**, 204). — Schwach gelbe, federförmige Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). Schmelzp.: 184,5° (unter Zersetzung). Schwer löslich in den meisten Mitteln, ziemlich löslich in Alkohol und Benzol. Zeigt die Reactionen der Hydrazide und Hydroxamsäuren, aber keine Fällung mit Kupferacetat.

Triacetylderivat $C_{18}H_{17}O_6N_3 = C_{10}H_7.N(C_2H_3O).N(C_2H_3O).CO.C(OH):N.O.CO.CH_3$. *B.* Aus der Hydroxamsäure (s. o.) beim Schütteln mit Acetanhydrid und wenig H_2SO_4 (Th., P., *A.* **309**, 204). — Amorph. Schmelzp.: 155° (unter Zersetzung). Löslich in Soda. Giebt keine Reaction mit $FeCl_3$.

a-Benzoyl-a-Naphtylhydrazin $C_{17}H_{14}ON_2 = C_{10}H_7.N(C_7H_5O).NH_2$. *B.* Aus a-Benzoyl-b-Acetyl-a-α-Naphtylhydrazin (s. u.) durch verdünnte Schwefelsäure (Mc Pherson, Gore, *Am.* **25**, 489). — Pyramiden aus Alkohol. Schmelzp.: 120,5°. Krystallisirt aus Benzol + Ligroïn in Krystallen vom Schmelzp.: 98°, welcher bei schwachem Erhitzen oder langem Stehen im Vacuum auf 120,5° steigt. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.

a-Benzoyl-b-Acetyl-a-α-Naphtylhydrazin $C_{19}H_{16}O_2N_2 = CH_3.CO.NH.N(CO.C_6H_5).C_{10}H_7$. *B.* Aus Benzoylchlorid und Acetyl-α-Naphtylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 926) in Benzol (Mc Ph., G., *Am.* **25**, 488). — Krystalle aus Alkohol; Nadeln aus Benzol + Ligroïn. Leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in Benzol. Schmelzp.: 184°.

α-Naphtylphenyldithioisobiazolon $C_{18}H_{12}N_2S_2 = \begin{array}{l} C_{10}H_7.N\text{—}N \\ C_6H_5.C.S.CS \end{array}$. *B.* Aus α-naphtyldithiocarbazinsaurem Kalium (S. 612) und $C_6H_5.COCl$ in der Kälte (Busch, Best, *J. pr.* [2] **60**, 228). — Goldgelbe Nadeln aus Chloroform-Alkohol. Schmelzp.: 207°. Nur in Chloroform leicht löslich.

α-Naphtylmethylthiobiazolinthiol $C_{13}H_{12}N_2S_2 = \begin{array}{l} C_{10}H_7.N\text{—}N \\ CH_3.HC.S.C.SH \end{array}$. *B.* Aus α-naphtyldithiocarbazinsaurem Kalium (S. 612) durch Acetaldehyd (Busch, Best, *J. pr.* [2] **60**, 229). — Gelbe Nadeln aus Aether-Petroleumäther. Schmelzp.: 164°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Petroleumäther. — Das Disulfid ist ölig.

Methyläther, α-Naphtylmethylthiobiazolinthiomethan $C_{14}H_{14}N_2S_2 = C_{13}H_{11}N_2S.S.CH_3$. *B.* Aus dem Thiol (s. o.) durch CH_3J oder aus dem Naphtyldithiocarbazinsäuremethylester (S. 612) durch Acetaldehyd (Bu., Be., *J. pr.* [2] **60**, 229). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 108°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol.

Benzaldehyd-α-Naphtylhydrazon $C_{17}H_{14}N_2 = C_6H_5.CH:N.NH.C_{10}H_7$. Blassgelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 144—145° (Fichter, Schiess, *B.* **33**, 751).

1-β-Naphtyl-4-Methylthiosemicarbazid $C_{12}H_{13}N_3S$ = $C_{10}H_7.NH.NH.CS.NH.CH_3$. *B.* Aus β-Naphtylhydrazin und Methylsenföl (Spl. Bd. I, S. 723) in Alkohol (Marckwald, *B.* **32**, 1087). — Schmelzp.: 209°.

1-β-Naphtyl-4-Aethylthiosemicarbazid $C_{13}H_{15}N_3S$ = $C_{10}H_7.NH.NH.CS.NH.C_2H_5$. Schmelzp.: 169° (Ma., *B.* **32**, 1087).

S. 928, Z. 1 v. u. statt: „.... **carbizid**" *lies:* „.... **carbazid**".

***1-β-Naphtyl-4-Phenylthiosemicarbazid** $C_{17}H_{15}N_3S$ = $C_{10}H_7.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$ (*S. 929, Z. 6 v. o.*). Schmelzp: 202° (Ma., *B.* **32**, 1087).

1-β-Naphtyl-4-o-Tolylthiosemicarbazid $C_{18}H_{17}N_3S$ = $C_{10}H_7.NH.NH.CS.NH.C_7H_7$. *B.* Aus β-Naphtylhydrazin und o-Tolylsenföl (Hptw. Bd. II, S. 464) in Alkohol (Ma. *B.* **32**, 1087). — Schmelzp.: 192°.

1-β-Naphtyl-4-p-Tolylthiosemicarbazid $C_{18}H_{17}N_3S$ = $C_{10}H_7.NH.NH.CS.NH.C_7H_7$. Schmelzp.: 195° (Ma., *B.* **32**, 1087).

1-β-Naphtyl-4-α-Naphtylthiosemicarbazid $C_{21}H_{17}N_3S$ = $C_{10}H_7.NH.NH.CS.NH.C_{10}H_7$. *B.* Aus β-Naphtylhydrazin und α-Naphtylsenföl (Hptw. Bd. II, S. 609) in Alkohol (Ma., *B.* **32**, 1087). — Schmelzp.: 207°.

1,4-Di-β-naphtylthiosemicarbazid $C_{21}H_{17}N_3S$ = $C_{10}H_7.NH.NH.CS.NH.C_{10}H_7$. *B.* Aus β-Naphtylhydrazin und β-Naphtylsenföl (Hptw. Bd. II, S. 619) in Alkohol (Ma., *B.* **32**, 1087). — Schmelzp.: 187°.

S. 929, Z. 11 v. o. muss lauten: „**β-Dinaphtylthiocarbazid** $C_{21}H_{18}N_4S$ = $CS(NH.NH.C_{10}H_7)_2$. *B.* Beim Schmelzen".

S. 929, Z. 20 v. o. statt: „$C_{21}H_{20}N_4S$" *lies:* „$C_{21}H_{20}N_4S_2$".

3-β-Naphtyl-5-Methylaminothiobiazolon(2) $C_{13}H_{11}ON_3S$ = $\begin{array}{l}CH_3.NH.C.S\\ \quad\quad\;\; \| \quad >CO\\ \quad\quad\;\; N.N.C_{10}H_7\end{array}$. *B.* Aus 1-β-Naphtyl-4-Methylthiosemicarbazid (s. o.) und Phosgen in Benzol (Ma., *B.* **32**, 1087). — Schmelzp: 153°.

3-β-Naphtylthiobiazolonthion(2)-thiol(5), β-Naphtyldithiobiazolon $C_{12}H_8N_2S_3$ = $\begin{array}{l}C_{10}H_7.N\text{——}N\\ \quad\;\; CS.S.C.SH\end{array}$. *B.* Aus β-Naphtylhydrazin, CS_2 und alkoholischem Kali (Bu., Münker, *J. pr.* [2] 60, 214). — Farblose Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 160°. — $K.C_{12}H_7N_2S_3$. Weisse Nadeln aus Alkohol. — $Ba(C_{12}H_7N_2S_3)_2$. Gelbliche Blättchen.

S-Methyläther $C_{13}H_{10}N_2S_3$ = $C_{12}H_7N_2S_2.S.CH_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 112° (Bu., Mü., *J. pr.* [2] 60, 215).

β-Naphtyldithiobiazolondisulfid $C_{24}H_{14}N_4S_6$ = $(C_{12}H_7N_2S_2)_2S_2$. Gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 188° (Bu., Mü., *J. pr.* [2] 60, 215).

β-Naphtyldithiobiazolonsulfonsäure $C_{12}H_8O_3N_2S_3$ = $C_{12}H_7N_2S_2.SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus dem β-Naphtyldithiobiazolonthiol-Kalium (s. o.) durch $KMnO_4$ (Bu., Mü., *J. pr.* [2] 60, 215). — Bräunliche Blättchen. — $C_{12}H_7N_2S_2.SO_3K + 1^1/_2 H_2O$. Fleischfarbene Nadeln.

S. 930, Z. 11 v. o. die Structurformel muss lauten: „$C_{10}H_7.NH.NH.CO.CO_2H$".

Oxalhydroxamsäurederivat des β-Naphtylhydrazins $C_{12}H_{11}O_3N_3$ = $C_{10}H_7.NH.NH.CO.C(OH):N.OH$. *B.* Aus Oxalyl-β-Naphtylhydrazidsäure-Aethylester (Hptw. Bd. IV, S. 930), NH_4OCl und Natriumäthylat in conc. alkoholischer Lösung bei 50° (Thiele, Pickard, *A.* **309**, 205). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 167° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Alkalien, unlöslich in Benzol. Reagirt mit $FeCl_3$.

β-Naphtylphenyldithioisobiazolon $C_{18}H_{12}N_2S_2$ = $\begin{array}{l}C_{10}H_7.N\text{—}N\\ C_6H_5.C.S.CS\end{array}$. *B.* Aus β-naphtyldithiocarbazinsaurem Kalium (S. 614) und Benzoylchlorid (Busch, Best, *J. pr.* [2] 60, 231). — Gelbe Nädelchen aus Chloroform-Alkohol. Schmelzp.: 212—213°.

β-Naphtisatin-β-Naphtylhydrazon (vgl. Spl. Bd. II, S. 842) $C_{22}H_{15}ON_3$ = $C_{10}H_6<\begin{array}{l}C(:N.NH.C_{10}H_7)\\ N\text{———}(HO)C\end{array}>$. Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 270—272° (Wichelhaus, *B.* **36**, 1739).

3-β-Naphtylthiobiazolinthiol(5) $C_{12}H_{10}N_2S_2$ = $\begin{array}{l}C_{10}H_7.N\text{—}N\\ H_2C.S.C.SH\end{array}$. *B.* Aus β-naphtyldithiocarbazinsaurem Kalium (S. 614) und CH_2O (Busch, Best, *J. pr.* [2] 60, 232). — Gelbliche Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 115°.

3-β-Naphtyl-2-Methylthiobiazolinthiol(5) $C_{13}H_{12}N_2S_2$ = $\begin{array}{l}C_{10}H_7.N\text{—}N\\ CH_3.HC.S.C.SH\end{array}$. *B.* Aus β-naphtyldithiocarbazinsaurem Kalium (S. 614) durch Acetaldehyd in der Kälte (Bu.,

[illegible]

[illegible] ohne Zersetzung.

[illegible] Lösen [illegible] in Alk[illegible]

[illegible] Prismen [illegible] Benzol-Toluol [illegible]

[illegible] Benzol

[illegible] Methylester [illegible]

[illegible] Äthylester [illegible]

[illegible] Luft haltbar [illegible]

S. 933, Z. 17 v. o. statt: „91—93°" lies: „91—92°".

25) ***2-Aethylchinazolin** $C_6H_4<{N—C.C_2H_5 \atop CH:N}$ (*S. 933—934*). ***2-Aethyl-4-Keto-dihydrochinazolin, 2-Aethylchinazolon(4), 2-Aethyl-4-Oxychinazolin** $C_{10}H_{10}ON_2$ $= C_6H_4<{N=C.C_2H_5 \atop CO.NH}$ (*S. 933, Z. 2 v. u.*). *B.* Aus 2-Aminobenzoësäure (Spl. Bd. II, S. 779) durch Erhitzen mit — 1) Propionitril (Spl. Bd. I, S. 804) allein — 2) Propionitril und Propionsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 166) — 3) Propionitril und Propionsäure (Spl. Bd. I, S. 150) — 4) Acetonitril (Spl. Bd. I, S. 801) und Propionsäureanhydrid (GOTTHELF, *Am. Soc.* **23**, 617). Aus 2-Aminobenzonitril (Spl. Bd. II, S. 781) durch Erhitzen mit Propionsäureanhydrid (BOGERT, HAND, *Am. Soc.* **24**, 1042). Aus 2-Propionylaminobenzonitril durch Einwirkung von H_2O_2 (B., H., *Am. Soc.* **24**, 1049). — Schmelzp.: 234° (corr.). — $(C_{10}H_{10}ON_2.HCl)_2PtCl_4$. Rothes krystallinisches Pulver. — **Nitrat.** Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 173—174° (unter Zersetzung). — **Sulfat.** Nadeln. Schmelzp.: 240—241°. Schwärzt sich beim Erhitzen. — **Oxalat.** Nadeln. Schmelzp.: 180—181°. — **Pikrat.** Hellgelbe Platten. Schmelzp.: 193—194° (B., H.).

N-Methylderivat $C_{11}H_{12}ON_2 = C_6H_4<{N=C.C_2H_5 \atop CO.N.CH_3}$. *B.* Aus dem 2-Aethyl-4-Oxychinazolin (s. o.) durch Alkali und CH_3J in alkoholischer Lösung (G., *Am. Soc.* **23**, 619). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 121°.

2-Aethylchinazolthion(4) $C_{10}H_{10}N_2S = C_6H_4<{N:C.C_2H_5 \atop CS.NH}$. *B.* Analog der Methylverbindung (S. 602) (BOGERT, BRENEMAN, HAND, *Am. Soc.* **25**, 378). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 203—204° (unter Zersetzung). Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in verdünntem Alkohol und CS_2, löslich in Alkohol und Benzol.

S. 935, Z. 3 v. o. die Structurformel muss lauten: $(C_2H_5.O)_2C_6H_2<{N:C.CH_3 \atop N:C.CH_3}$.

S. 935, Z. 8 v. o. statt: „36" lies: „368".

31—33) ***3-Methyl-5-Phenylpyrazol** bezw. **3-Phenyl-5-Methylpyrazol** $NH<{N—C.CH_3 \atop C(C_6H_5):CH} = NH<{N—C.C_6H_5 \atop C(CH_3):CH}$ (*S. 935—937*). Zur Constitution s. MOUREU, BRACHIN, *C. r.* **136**, 1264. — *B.* Aus Acetyl-Phenylacetylen (Spl. Bd. III, S. 137) und Hydrazin (M., B., *C. r.* **136**, 1264). — Schmelzp.: 127—127,5°. — $Ag.C_{10}H_9N_2$ (POSNER, *B.* **34**, 3984).

4-Nitroso-3-Methyl-5-Phenylpyrazol $C_{10}H_9ON_3 = NH<{N—C.CH_3 \atop C(C_6H_5):C.NO}$. *B.* Aus Isonitrosobenzoylaceton (Hptw. Bd. III, S. 270) beim Aufkochen mit einer wässerigen Lösung von Hydrazinsulfat und Soda (WOLFF, *A.* **325**, 194). — Dunkelgrüne Prismen oder Täfelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 153°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aether und Chloroform mit grüner Farbe. Giebt roth gefärbte Alkalisalze.

***3-Methyl-1,5-Diphenylpyrazol** $C_{16}H_{14}N_2 = C_6H_5.N<{N=C.CH_3 \atop C(C_6H_5):CH}$ (*S. 936, Z. 2 v. o.*). {*B.* .... Methyldiphenylpyrazolcarbonsäure .... (KNORR, BLANK, *B.* **18**, 314}; D.R.P. 33536; *Frdl.* I, 209).

3-Phenyl-5-Methylpyrazol-1-Carbonamid $C_{11}H_{11}ON_3 = {C_6H_5.C.CH:C.CH_3 \atop N——N.CO.NH_2}$. *B.* Aus Benzoylaceton (Spl. Bd. III, S. 207) und Semicarbazidchlorhydrat beim Erwärmen auf 60° in verdünnter alkoholischer Lösung unter Zusatz der berechneten Menge Natriumacetat (POSNER, *B.* **34**, 3983). — Nädelchen (aus viel Wasser). Schmelzp.: 154—156°. Löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser. Bei Einwirkung von $AgNO_3$ entsteht das Silbersalz des 3-Phenyl-5-Methylpyrazols (s. o.).

3-Methyl-5-Phenyl-4-Oxypyrazol $C_{10}H_{10}ON_2 = NH<{N=C.CH_3 \atop C(C_6H_5):C.OH}$. *B.* Aus Methylphenyltriketon und Hydrazinhydrat (SACHS, RÖHMER, *B.* **35**, 3318). — Weisse Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 188°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Chloroform, löslich in Alkohol und Aether.

4,4'-Disulfid des 1,5-Diphenyl-3-Methylpyrazols $C_{32}H_{26}N_4S_2$ = $\left[C_6H_5.N<{N \quad C.CH_3 \atop C(C_6H_5):C.S—}\right]_2$. *B.* Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dithio-Benzoylaceton (Spl. Bd. III, S. 209) in 80%iger Essigsäure gelöst (VAILLANT, *Bl.* [3] **23**, 36). — Gelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 162°.

34) ***3-Methyl-1-Phenylpyrazolin*** (*S. 937*). *Der Artikel ist hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. IV, S. 488, Z. 8 v. u. und Spl. Bd. IV, S. 306.*

39) ***2-Amino-8-Methylchinolin*** $(H_2N)(H_3C)C_9H_5N$. *B.* Durch 4—5-stdg. Erhitzen von 2-Chlor-8-Methylchinolin mit Chlorzink-Ammoniak auf 200° (O. FISCHER, *B.* **35**, 3679). — Hellgelbe Nadeln aus Wasser.

40) ***x-Amino-8-Methylchinolin*** $(H_2N)(H_3C)C_9H_5N$. **x-Amino-2-Chlor-8-Methylchinolin** $C_{10}H_9N_2Cl$ = $(H_2N)(H_3C)C_9H_4Cl:N$. *B.* Durch Reduction des x-Nitro-2-Chlor-o-Toluchinolins (S. 203) mit $SnCl_2$ + HCl (O. FISCHER, *B.* **35**, 3679). — Hellgelbe Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 148°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und heissem Wasser. Die gelben Lösungen der Salze fluoresciren roth.

41) ***1-Aethylphtalazin*** $C_6H_4<{C(C_2H_5):N \atop CH \quad\quad N}$. *B.* Durch 3-stdg. Kochen von 8 g 1-Aethyl-4-Chlorphtalazin (s. u.) mit 5 g rothem Phosphor und 40 ccm Jodwasserstoffsäure vom Kp: 127° (PAUL, *B.* **32**, 2017). — Schmelzp.: 23,5°. Kp_{25}: 206°. Sehr leicht löslich, auch in Wasser. Farbt sich an der Luft braun. Riecht nach Acacienblüthen. Schmeckt bitter. — $C_{10}H_{10}N_2.HCl$. Stäbe (aus 96%igem Alkohol). Schmelzp.: 216°. — $(C_{10}H_{10}N_2.HCl)_2PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 180° (unter Aufschäumen). Schwer löslich. — $C_{10}H_{10}N_2.HAuCl_4$. Goldgelbe Nadelsterne, die bei 144° schmelzen und sich bei 175° zersetzen. — $C_{10}H_{10}N_2.HJ$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Aether). Schmelzpunkt: 203°. — Dichromat $(C_{10}H_{10}N_2)_2H_2Cr_2O_7$. Orangefarbene Nadeln, die bei schnellem Erhitzen verpuffen. Schwer löslich. — Ferrocyanat $(C_{10}H_{10}N_2)_2H_4Fe(CN)_6$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich. — Pikrat $C_{10}H_{10}N_2.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 175° (unter Aufblähen).

Jodmethylat $C_{11}H_{13}N_2J$ = $C_{10}H_{10}N_2.CH_3J$. Goldgelbe Nadeln aus Benzol, die sich bei 117° roth färben und bei 129° schmelzen. Leicht löslich in Wasser. Liefert bei der Einwirkung von KOH 3-Methyl-1-Aethyl-3,4-Dihydrophtalazin (S. 594) und 3-Methyl-1-Aethylphtalazon (s. u.) (P., *B.* **32**, 2019). — Pikrat $C_{10}H_{10}N_2(CH_3).O.C_6H_2(NO_2)_3$. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 171°.

1-Aethyl-4-Chlorphtalazin $C_{10}H_9N_2Cl$ = $C_6H_4<{C(C_2H_5):N \atop C(Cl) \quad N}$. *B.* Durch Erwärmen von 1-Aethylphtalazon (s. u.) mit $POCl_3$ (PAUL, *B.* **32**, 2016). — Schmelzp.: 93°. — $C_{10}H_9N_2Cl.HCl$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 183—184°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_{10}H_9N_2Cl.HCl)_2PtCl_4$. Goldgelb. — $C_{10}H_9N_2Cl.HAuCl_4$. Nadeln, die bei 116° schmelzen und bei 150° aufschäumen. Dichromat $(C_{10}H_9N_2Cl)_2H_2Cr_2O_7$. Orangefarbene Nadeln, die beim Erhitzen schwach verpuffen. — Ferrocyanat $(C_{10}H_9N_2Cl)_4H_4Fe(CN)_6$. — Pikrat $C_{10}H_9N_2Cl.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln.

1-Aethyl-4-Jodphtalazin $C_{10}H_9N_2J$ = $C_6H_4<{C(C_2H_5):N \atop C(J) \quad N}$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von 8 g 1-Aethyl-4-Chlorphtalazin (s. o.) mit 5 g rothem Phosphor und 40 ccm Jodwasserstoffsäure vom Kp: 127° (P., *B.* **32**, 2017). — Schmelzp.: 78°. — $C_{10}H_9N_2J.HCl$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 173°. — $(C_{10}H_9N_2J.HCl)_2PtCl_4$. — $C_{10}H_9N_2J.HJ$. Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 178°. Sehr wenig löslich. — Pikrat $C_{10}H_9N_2J.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzpunkt: 141°.

1-Aethylphtalazon $C_{10}H_{10}ON_2$ = $C_6H_4<{C(C_2H_5):N \atop CO—HN}$. *B.* Durch Einwirkung von Hydrazin auf Propiophenon-o-Carbonsäure (PAUL, *B.* **32**, 2016). — Schmelzp.: 168—169°.

3-Methyl-1-Aethylphtalazon $C_{11}H_{12}ON_2$ = $C_6H_4<{C(C_2H_5):N \atop CO.(H_3C)N}$. *B.* Durch Einwirkung von KOH auf 1-Aethylphtalazinjodmethylat (s. o.), neben 3-Methyl-1-Aethyl-3,4-Dihydrophtalazin (S. 594) (P., *B.* **32**, 2019). — Krystalle. Schmelzp.: 78—79°. Unzersetzt destillirbar.

1-Aethyl-3-Phenylphtalazon $C_{16}H_{14}ON_2$ = $C_6H_4<{C(C_2H_5):N \atop CO —— N.C_6H_5}$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von 1 Thl. Propiophenon-o-Carbonsäure mit 3 Thln. Phenylhydrazin auf

240° (GOTTLIEB, *B.* **32**, 959). — Dunkelgelbe Säulen aus Alkohol. Schmelzp.: 102°. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton und Eisessig.

42) **3-Phenyldihydropyridazin** $C_6H_5.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2}{N\text{——}N}>CH$. **3-Phenylpyridazinon** $C_6H_5.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2}{N\text{—}NH}>CO$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 938, Z. 24 v. o. und Spl. Bd. IV*, S. *619—620.*

3-p-Methoxyphenylpyridazinon $C_{11}H_{12}O_2N_2 = CH_3.O.C_6H_4.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2}{N\text{—}NH}>CO$. *B.* Durch 2-stdg. Erwärmen einer Lösung von 10,4 g β-p-Anisoylpropionsäure und 6,5 g Hydrazinsulfat in je 50 ccm Normalkali (POPPENBERG, *B.* **34**, 3258). — Quadratische Blättchen. Schmelzp.: 147—148°. Löslich in siedendem Wasser, leichter löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Benzol, fast unlöslich in Ligroïn.

3-p-Aethoxyphenylpyridazinon $C_{12}H_{14}O_2N_2 = C_2H_5.O.C_6H_4.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2}{N\text{—}NH}>CO$. *B.* Durch Erwärmen von β-p-methoxybenzoylpropionsaurem Natrium mit Hydrazin in Wasser (GABRIEL, COLMAN, *B.* **32**, 405). — Nadeln. Schmelzp.: 145—146°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol.

1-Phenyl-3-p-Methoxyphenylpyridazinon $C_{17}H_{16}O_2N_2 = CH_3.O.C_6H_4.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{—}CH_2}{N.N(C_6H_5)}>CO$. *B.* Durch Erwärmen einer Lösung von Alkalisalzen der β-p-Anisoylpropionsäure mit Phenylhydrazinacetat und etwas Essigsäure (P., *B.* **34**, 3258). — Hexagonale Pyramiden aus Alkohol. Schmelzp.: 103°. Ziemlich leicht löslich in Alkoholen und Eisessig, schwerer in Aether, Ligroïn und Chloroform, unlöslich in Wasser.

43) ***Benzylpyrazol*** $NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{N{=}C.CH_2.C_6H_5}{CH:CH}$. Benzylpyrazolon *s. Hptw. Bd. IV, S. 938, Z. 16—21 v. o.*

44) ***4-Methyl-3-Phenylpyrazol*** $NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{N{=}C.C_6H_5}{CH:C.CH_3}$. 4-Methyl-3-Methylpyrazolon *s. Hptw. Bd. IV, S. 938, Z. 22 v. o.*

45) ***3-Methyl-4-Phenylpyrazol*** $NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{N{=}C.CH_3}{CH:C.C_6H_5}$. **3-Methyl-1,4-Diphenylpyrazolon(5)** $C_{16}H_{14}ON_2 = C_6H_5.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N{=}C.CH_3}{CO.CH.C_6H_5}$. *B.* Aus α-Phenylacetessigester-Phenylhydrazon (S 456) durch Erhitzen auf 170° oder 1/2-stdg. Kochen mit Eisessig (BECKH, *B.* **31**, 3164). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Schmelzp.: 196°.

46) ***Methylcyclohomophtalazin*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.C(CH_3):N}{CH\text{ - - - }N}$. **Methyl-N-Phenylcyclohomophtalazon, Anhydrid des Methylbenzylketon-o-carbonsäure-Phenylhydrazons** $C_{16}H_{14}ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.C(CH_3):N}{CO\text{—— —}N.C_6H_5}$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Methylisocumarin (Spl. Bd. II, S. 965) mit Phenylhydrazin oder durch Erwärmen von Methylbenzylketon-o-Carbonsäure (Spl. Bd. II, S. 965) mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (GOTTLIEB, *B.* **32**, 966). — Quadratische Prismen. Schmelzp.: 198—199°. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

47) ***2-Phenyl-4-Aminopyrrol*** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\text{—}C.NH_2}{C_6H_5.C.NH.CH}$. **1,2-Diphenyl-4-Phenyliminodihydropyrrolon** $C_{22}H_{18}ON_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{———}C:N.C_6H_5}{C_6H_5.CH.N(C_6H_5).CO}$ = dem Anilphenbutenylonsäureanilid von DÖBNER, GIESEKE? *s. Hptw. Bd. IV, S. 445, Z. 3 v. u. und Spl. Bd. IV, S. 267.*

48) ***Dihydropyridylpyridin:***
Chlorsauerstoffderivat, *siehe die Verbindung $C_{10}HON_2Cl_7$, S. 94.*

```
      CH
 CH//    \CH
 |        |
 CH\\    /C—N<CH:CH>CH2
      N       CH:CH
```

Verbindungen* $C_{10}H_{10}ON_2$ (*S. 938*). c) *Phenylpyridazinon, Phenyl-Dihydropyridazon $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C.C(C_6H_5):N}{H_2C\text{—}CO\text{—}HN}$ (*S. 938*). *Darst.* Durch Einwirkung von Hydraizn auf freie β-Benzoylpropionsäure (Spl. Bd. II, S. 965) (GABRIEL, COLMAN, *B.* **32, 399). —

Bei der Einwirkung von Brom auf die erwärmte Eisessiglösung entsteht ein krystallisirtes Monobromproduct, das beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in 3-Phenylpyridazon(6) (S. 632) übergeht.

f) Benzenylazoximpropenyl $C_6H_5.C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N.O}{N}{>}C.C_2H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1201.*

g) o-Methylbenzenylazoximäthenyl $CH_3.C_6H_4.C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N.O}{N}{>}C.CH_3$. **o-Homo-p-Oxybenzenylazoximäthenyl** $CH_3.C_6H_3(OH).C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N.O}{N}{>}C.CH_3$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1549.*

h) p-Homobenzenylazoximäthenyl $CH_3.C_6H_4.C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N.O}{N}{>}C.CH_3$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1343.*

p-Homosalicenylazoximäthenyl $CH_3.C_6H_3(OH).C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N.O}{N}{>}C.CH_3$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1547.*

i) Phenäthenylazoximäthenyl $C_6H_5.CH_2.C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N.O}{N}{>}C.CH_3$. **Phenyloxäthenylazoximäthenyl** $C_6H_5.CH(OH).C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N.O}{N}{>}C.CH_3$ *und sein Acetylderivat s. Hptw. Bd. II, S. 1553.*

2-Amino-5-Benzalthiazolin $C_{10}H_{10}N_2S = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.CH:C—S}{CH_2.N}{>}C.NH_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.CH:C—S}{CH_2.NH}{>}C:NH$. **2-Anilino-5-Benzal-4-Ketothiazolin, Benzal-Phenylthiohydantoïn** $C_{16}H_{12}ON_2S = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.CH:C—S}{CO.NH}{>}C:N.C_6H_5$. *B.* 10 g stabiles Phenylthiohydantoïn werden in 150 ccm Alkohol, der 1,2 g Natrium enthält, mit 5,3 g Benzaldehyd 7 Stunden erhitzt (WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* **25**, 367). — Lichtgelbe Prismen. Schmelzp.: 251—252°. Leicht löslich in heissem Alkohol und heissen Alkalien. **Kann auch aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt werden.** — $C_{16}H_{11}ON_2S.Ag$. Gelbes krystallinisches Pulver. — Verbindung mit Natriumäthylat $C_{16}H_{12}ON_2S.NaOC_2H_5$. *B.* Durch Mischen der Componenten in alkoholischer Lösung. Hellgelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 263°.

m-Nitrobenzal-Phenylthiohydantoïn $C_{16}H_{11}O_3N_3S = \genfrac{}{}{0pt}{}{O_2N.C_6H_4.CH:C—S}{CO.NH}{>}C:N.C_6H_5$. *B.* Analog der Benzalverbindung (s. o.) (WH., J., *Am. Soc.* **25**, 369). — Dunkelziegelrothes, sehr wenig lösliches Krystallpulver. Schmilzt bei 290° noch nicht.

p-Nitrobenzal-p-Dimethylaminophenylthiohydantoïn $C_{18}H_{16}O_3N_4S = \genfrac{}{}{0pt}{}{O_2N.C_6H_4.CH:C—S}{CO.NH}{>}C:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Durch Condensation von p-Dimethylaminophenylthiohydantoïn mit p-Nitrobenzaldehyd (WH., J., *Am. Soc.* **25**, 371). — Tiefrothes Pulver. Schmelzp.: 250—252°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Benzal-Di-o-tolylthiohydantoïn $C_{24}H_{20}ON_2S = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.CH:C—S}{CO.N(C_7H_7)}{>}C:N.C_7H_7$. *B.* Aus Di-o-tolylthiohydantoïn und Benzaldehyd (WH., J., *Am. Soc.* **25**, 369). — Lichtgelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 179—180°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Alkali. — Verbindung mit Natriumäthylat $C_{24}H_{20}ON_2S.NaOC_2H_5$. Lichtgelbes Pulver, das bei 275° noch nicht schmilzt.

Benzal-Phenylbenzylthiohydantoïn $C_{23}H_{18}ON_2S = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.CH:C\quad S}{CO.N}{>}C.N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.C_6H_5}{C_6H_5}$. *B.* Durch Einwirkung von Benzylchlorid auf das Natriumäthylat-Additionsproduct des Benzalphenylthiohydantoïns (s. o.) (WH., J., *Am. Soc.* **25**, 368). — Schwach gelbe Nadeln. Schmelzp.: 186—187°. Unlöslich in Wasser und Alkali, leicht löslich in heissem Alkohol.

Benzal-β-Naphtylthiohydantoïn $C_{20}H_{14}ON_2S = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.CH:C—S}{CO.NH}{>}C:N.C_{10}H_7$. *B.* **Durch Erwärmen des Natriumsalzes des stabilen** β-Naphtylthiohydantoïns **mit Benzaldehyd in alkoholischer Lösung** (JOHNSON, WALBRIDGE, *Am. Soc.* **25**, 488). — Gelbe **Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 272°.**

Piperonal-Phenylthiohydantoïn $C_{17}H_{12}O_3N_2S$ = $CH_2:O_2:C_6H_3.CH:C\overset{\displaystyle -S}{\underset{\displaystyle CO.NH}{}}>C:N.C_6H_5$. *B.* Analog dem Benzalphenylthiohydantoïn (S. 620) (WH., JA., *Am. Soc.* **25**, 368). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: ca. 259° bis 261°. Löslich in Eisessig und heissem Alkali, schwer löslich in Alkohol.

4. *Basen $C_{11}H_{12}N_2$ (*S. 938—941*).

6) **2-Propylchinazolin* $C_6H_4<\begin{smallmatrix}N{=}C.C_3H_7\\CH:N\end{smallmatrix}$ (*S. 939—940*). ***2-n-Propyl-4-Keto-dihydrochinazolin** $C_{11}H_{12}ON_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}N{=}C.C_3H_7\\CO.NH\end{smallmatrix}$ (*S. 940, Z. 5 v. o.*). *B.* Aus Anthranilsäure durch Erhitzen mit 1) n-Butyronitril, 2) n-Butyronitril und n-Buttersäureanhydrid, 3) n-Butyronitril und Buttersäure, 4) Acetonitril und n-Buttersäureanhydrid [im letzteren Falle neben der entsprechenden Methylverbindung (S. 601)] (GOTTHELF, *Am. Soc.* **23**, 620). Aus Anthranilsäurenitril durch Erhitzen mit Buttersäureanhydrid (BOGERT, HAND, *Am. Soc.* **24**, 1043). Aus 2-Butyrylaminobenzonitril durch H_2O_2 in alkalischer Lösung (B., H., *Am. Soc.* **24**, 1049). — Schmelzp.: 200—200,8° (B., H.). — $*(C_{11}H_{12}ON_2.HCl)_2PtCl_4$. Rothe Nadeln. — Nitrat. Nadeln. Schmelzp.: 159—160° (unter Zersetzung). — Sulfat. Nadeln. Schmelzp.: 227—228°. — Oxalat. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 193—194°. — Pikrat. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 184—184,5° (B., H.).

N-Methylderivat $C_{12}H_{14}ON_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}N{=}C.C_3H_7\\CO.N.CH_3\end{smallmatrix}$. Nadeln aus Wasser. Schmelzpunkt: 77—78° (G.).

2-n-Propylchinazolthion(4) $C_{11}H_{12}N_2S = C_6H_4<\begin{smallmatrix}N:C.C_3H_7\\CS.NH\end{smallmatrix}$. *B.* Analog der Methylverbindung (S. 602) (BOGERT, BRENEMAN, HAND, *Am. Soc.* **25**, 379). — Lichtgelbe Nadeln. Schmelzp.: 182—183°.

7) **2-Isopropylchinazolin* $C_6H_4<\begin{smallmatrix}N{=}C.CH(CH_3)_2\\CH:N\end{smallmatrix}$ (*S. 940*). ***2-Isopropyl-4-Keto-dihydrochinazolin** $C_{11}H_{12}ON_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}N{=}C.CH(CH_3)_2\\CO.NH\end{smallmatrix}$ (*S. 940, Z. 18 v. o.*). *B.* Analog der 2-n-Propylverbindung (s. o.) (GOTTHELF, *Am. Soc.* **23**, 622; BOGERT, HAND, *Am. Soc.* **24**, 1043, 1050). — Schmelzp.: 231—232° (corr.). Löst sich in Alkali nur theilweise momentan, nach kurzer Zeit vollständig, besteht daher vielleicht aus einem Gemisch der Keto- und Hydroxy-Form. — $(C_{11}H_{12}ON_2.HCl)_2PtCl_4$. Rothe Krystalle. — Sulfat. Nadeln. Schmelzp.: 219—220°. — Pikrat. Schmelzp.: 208—208,5° (B., H.).

N-Methylderivat $C_{12}H_{14}ON_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}N{=}C.CH(CH_3)_2\\CO.N.CH_3\end{smallmatrix}$. Nadeln. Schmelzp.: 78° bis 79° (G.).

2-Isopropylchinazolthion(4) $C_{11}H_{12}N_2S = C_6H_4<\begin{smallmatrix}N:C.C_3H_7\\CS.NH\end{smallmatrix}$. *B.* Analog der Methylverbindung (S. 602) (BOGERT, BRENEMAN, HAND, *Am. Soc.* **25**, 379). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 203—204°.

S. 940, Z. 4 v. u. Die Structurformel muss lauten: [Structure: ring with H_3C at 8, N (1), $C.C_3H_5$, N, CH (4), 5]

13) **3-Methyl-4-Benzylpyrazol* $NH<\begin{smallmatrix}N{=}C.CH_3\\CH:C.C_7H_7\end{smallmatrix}$ (*S. 941*). **1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzyl-5-Chlorpyrazol** $C_{17}H_{15}N_2Cl = C_6H_5.N<\begin{smallmatrix}N\quad C.CH_3\\CCl:C.C_7H_7\end{smallmatrix}$. *B.* Aus dem Phenylmethylbenzylpyrazolon (s. u.) mit Phosphoroxychlorid bei 130° (MICHAELIS, VOSS, GREISS, *B.* **34**, 1307). — Prismen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 50°. Löslich in allen organischen Lösungsmitteln und conc. Salzsäure. — Jodmethylat. Krystalle aus Wasser. Schmelzpunkt: 167°. Giebt mit alkoholischem Kali Benzylantipyrin (s. u.).

Bei der Einwirkung von Brom auf die erwärmte Eisessiglösung Monobromproduct, das beim Umkrystallisiren aus verdünn pyridazon(6) (S. 632) übergeht.

f) Benzenylazoximpropenyl $C_6H_5.C<^{N.O}_{N}>C.C_2H_5$

g) o-Methylbenzenylazoximäthenyl $CH_3.C_6H_4.C$

p-Oxybenzenylazoximäthenyl $CH_3.C_6H_3(OH).C<^{N.O}_{N}>C.C$

h) p-Homobenzenylazoximäthenyl $CH_3.C_6H_4.C<^{N.}_{N}$
S. 1343.

p-Homosalicenylazoximäthenyl $CH_3.C_6H_3(OH).C<^{N.}_{N}$
S. 1547.

i) Phenäthenylazoximäthenyl $C_6H_5.CH_2.C<^{N.O}_{N}>C$

azoximäthenyl $C_6H_5.CH(OH).C<^{N.O}_{N}>C.CH_3$ *und sein A*
S. 1553.

2-Amino-5-Benzalthiazolin $C_{10}H_{10}N_2S$ = C

$C_6H_5.CH:C—S$
$CH_2.NH$ $>C:NH$. **2-Anilino-5-Benzal-4-Ketot**

thiohydantoïn $C_{16}H_{12}ON_2S = \frac{C_6H_5.CH:C—S}{CO.NH}>C:N.C_6H_5.$

thiohydantoïn werden in 150 ccm Alkohol, der 1,2 g Natriu aldehyd 7 Stunden erhitzt (WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* **25**, Schmelzp.: 251—252°. Leicht löslich in heissem Alkohol u auch aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt werden. — $C_{16}H$ linisches Pulver. — Verbindung mit Natriumäthylat Durch Mischen der Componenten in alkoholischer Lösung. Schmelzp.: 263°.

m-Nitrobenzal-Phenylthiohydantoïn $C_{16}H_{11}O_3N_3S$ =

C_6H_5. *B.* Analog der Benzalverbindung (s. o.) (WH., J., *A* ziegelrothes, sehr wenig lösliches Krystallpulver. Schmilzt

p-Nitrobenzal-p-Dimethylaminophenylthiohyda
$O_2N.C_6H_4.CH:C—S$
$CO.NH$ $>C:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Durch aminophenylthiohydantoïn mit p-Nitrobenzaldehyd (WH rothes Pulver. Schmelzp.: 250—252°. Unlöslich in W

Benzal-Di-o-tolylthiohydantoïn $C_{24}H_{20}ON_2S$ =

B. Aus Di-o-tolylthiohydantoïn und Benzaldehyd (W gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 179—180°. lich in Alkali. — Verbindung mit Natriumäth gelbes Pulver, das bei 275° noch nicht schmilzt.

Benzal-Phenylbenzylthiohydantoïn $C_{23}H_{18}ON$

B. Durch Einwirkung von Benzylchlorid auf d Benzalphenylthiohydantoïns (s. o.) (WH., J., *Am.* Schmelzp.: 186—187°. Unlöslich in Wasser Alkohol.

Benzal-β-Naphtylthiohydantoïn $C_{20}H$

B. Durch Erwärmen des Natriumsalzes des str aldehyd in alkoholischer Lösung (JOHNSON, WALG (aus Alkohol). Schmelzp.: 272°.

*__1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzylpyrazolon(5)__ $C_{17}H_{16}ON_2 = C_6H_5.N\!<\!\begin{smallmatrix}N{=}C.CH_3\\ CO.CH.C_7H_7\end{smallmatrix}$ (*S. 941*). *B.* Aus Benzylacetessigester und Phenylhydrazin bei 140° (M., V., G., *B.* **34**, 1308). — Schmelzp.: 134—136°. Löslich in Soda. Besitzt auch basische Eigenschaften (STOLZ, *J. pr.* [2] **55**, 152).

Benzylantipyrin $C_{18}H_{18}ON_2 = C_6H_5.N\!<\!\begin{smallmatrix}N(CH_3):C.CH_3\\ O \quad | \\ C \text{———} C.C_7H_7\end{smallmatrix}$. *B.* Aus dem Jodmethylat des entsprechenden Phenylmethylbenzylchlorpyrazols (S. 621—622) mit alkoholischem Kali (M., V., G., *B.* **34**, 1308). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 70°. Giebt nur schwache Eisenchloridreaction. — $C_{18}H_{18}ON_2.HCl$. Krystallpulver. Schmelzp.: 167°. Leicht zersetzlich.

***Phenyldimethylpyrazolon** $C_{11}H_{12}ON_2$ (*S. 941, Z. 8—1 v. u.*). *Der Artikel ist hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. IV, S. 521, Z. 22 v. o. und Spl. Bd. IV, S. 338.*

15) ***2,6,8-Trimethylchinazolin:***

$H_3C \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot [CH{=}N \cdot C.CH_3{=}N]$

Trimethylchinazolon $C_{11}H_{12}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_2\!<\!\begin{smallmatrix}CO.NH\\ N{—}C.CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* 0,4 g Acetaminomesitylensäurenitril werden mit 10 ccm 10%iger Kalilauge unter Umschütteln 1¾ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt (BAMBERGER, WEILER, *J. pr.* [2] **58**, 347). — Nädelchen. Schmelzp.: 271,5—272,5°. Sublimirt prächtig. — **Chlorplatinat.** Orangegelbe Prismen.

16) ***2-Isopropylchinoxalin*** $C_6H_4\!<\!\begin{smallmatrix}N:CH\\ N:C.CH(CH_3)_2\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Erhitzen des aus o-Phenylendiamin und γ-Brom-α-Dimethylacetessigester (Spl. Bd. I, S. 244) neben anderen Producten entstehenden Chinoxalindimethylessigesters mit Salzsäure (CONRAD, HOCK, *B.* **23**, 1203). — Oel von pfefferminzartigem Geruch. Kp: 269—270°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether, Alkohol und Benzol. Flüchtig mit Wasserdampf.

17) ***2,3,5-Trimethylchinoxalin*** siehe Formel I. **2,3,5-Trimethyl-8-Methoxychinoxalin** $C_{12}H_{14}ON_2$ = Formel II. *B.* Aus 2,3-Diamino-p-Kresolmethyläther und Diacetyl (Spl. Bd. I, S. 530) in Alkohol (KAUFLER, WENZEL, *B.* **34**, 2240). — Krystallalkoholhaltige Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 125°.

Formel I. $CH_3 \cdot C_6H_3\!<\!\begin{smallmatrix}N:C.CH_3\\ N:C.CH_3\end{smallmatrix}$

Formel II. $H_3C \cdot C_6H_2(O.CH_3)\!<\!\begin{smallmatrix}N:C.CH_3\\ N:C.CH_3\end{smallmatrix}$

18) ***p-Tolyldihydropyridazin*** $C_7H_7.C\!<\!\begin{smallmatrix}CH_2.CH_2\\ N{——}N\end{smallmatrix}\!>\!CH$. **3-p-Tolylpyridazinon** $C_{11}H_{12}ON_2 = C_7H_7.C\!<\!\begin{smallmatrix}CH_2.CH_2\\ N{—}NH\end{smallmatrix}\!>\!CO$. *B.* Durch Erwärmen einer Lösung von β-p-Toluylpropionsäure (Spl. Bd. II, S. 973) und Hydrazinsulfat in Natronlauge (LIMPRICHT, DOLL, *A.* **312**, 112; KATZENELLENBOGEN, *B.* **34**, 3828). — Prismen oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 155—156° (K.); 147° (L., D.). Leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Wasser.

19) ***3-Phenyl-5-Methyldihydropyridazin*** $C_6H_5.C\!<\!\begin{smallmatrix}CH_2.CH(CH_3)\\ N{——}N\end{smallmatrix}\!>\!CH$. **3-Phenyl-5-Methylpyridazinon, 3-Phenyl-5-Methyl-Dihydropyridazon** $C_{11}H_{12}ON_2 = C_6H_5.C\!<\!\begin{smallmatrix}CH_2.CH(CH_3)\\ N{——}NH\end{smallmatrix}\!>\!CO$. *B.* Aus 37 g α-Phenacylpropionsäure (Spl. Bd. II, S. 973) durch Einwirkung von 25,1 g Hydrazinsulfat und 193 ccm Normalnatronlauge (OPPENHEIM, *B.* **34**, 4230). — Rhomboederähnliche Krystalle. Schmelzp.: 157,5°. Leicht löslich in Eisessig und Chloroform, schwer in Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroïn, Salzsäure und Alkalien. Liefert durch Einwirkung von Brom in Eisessig 5-Methyl-3-Phenylpyridazon(6) (S. 636).

20) ***4-Phenyl-6-Methyldihydropyrimidin*** $CH_2\!<\!\begin{smallmatrix}C(C_6H_5):N\\ C(CH_3):N\end{smallmatrix}\!>\!CH_2$. **2-Ketoderivat** s. Benzoylacetonharnstoff, *Hptw. Bd. III, S. 270.*

21) ***3-Methyl-5-Benzylpyrazol.*** **N-Phenylderivat** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1034, Z. 13 v. o.*

22) ***Tetrahydro-α,β-Naphtimidazol:*** $C_{10}H_6(H_4)<\begin{smallmatrix}NH\\NH\end{smallmatrix}>CH_2$ (?)
B. Durch Reduction von α,β-Naphtimidazol (S. 663) mit Na + Amylalkohol (O. Fischer, *B.* **32**, 1313). — Nädelchen aus Benzol-Ligroïn. Schmelzp.: 196°. — $C_{11}H_{12}N_2.HAuCl_4$. Nädelchen (aus verdünnter Salzsäure). — $(C_{11}H_{12}N_2.HCl)_2PtCl_4$.

23) ***Tetrahydronaphtopyrazol*** $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2.CH.CH\\CH_2.CH.NH\end{smallmatrix}>N$. **Diketoderivat** $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO.CH.CH\\CO.CH.NH\end{smallmatrix}>N$ *s. S. 664.*

Benzenylazoximbutenyl $C_{11}H_{12}ON_2 = C_6H_5.C<\begin{smallmatrix}N.O\\N\end{smallmatrix}>C.C_3H_7$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1201.*

5. *Basen $C_{12}H_{14}N_2$ (*S. 942—943*).

12) ***Bz-Amino-3-Aethyl-4-Methylchinolin, Bz-Amino-β-Aethyllepidin*** $NH_2.C_6H_3<\begin{smallmatrix}C(CH_3):C.C_2H_5\\N{=\!=}CH\end{smallmatrix}$. *B.* Durch 18-stdg. Kochen von Bz-Amino-α-Chlor-β-Aethyllepidin (s. u.) mit KJ, rothem Phosphor und Jodwasserstoffsäure (Byvanck, *B.* **31**, 2147). — Prismen (aus Aether + Ligroïn, Wasser oder verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 84°. Leicht löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, Benzol, Aether und $CHCl_3$, etwas schwerer in Wasser, schwer in Ligroïn. Die wässerige Lösung fluorescirt schön grün. $K_2Cr_2O_7$ färbt die verdünnte schwefelsaure Lösung dunkelroth. — $C_{12}H_{14}N_2.HJ$. Hellgelbe Nadeln aus Wasser. Zersetzt sich bei 260°.

Bz-Amino-α-Chlor-β-Aethyllepidin $C_{12}H_{13}N_2Cl = H_2N.C_6H_3<\begin{smallmatrix}C(CH_3):C.C_2H_5\\N{=\!=}CCl\end{smallmatrix}$. *B.* Durch 2½—3-stdg. Erhitzen von salzsaurem Bz-Amino-α-Oxy-β-Aethyllepidin (s. u.) mit $POCl_3$ auf 135—140° (Byvanck, *B.* **31**, 2146). — Nadeln (aus hochsiedendem Ligroïn). Schmelzp.: 188°. Sehr leicht löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, Benzol mit schön blauer Fluorescenz. Die mineralsauren Salze sind mit grüner Fluorescenz leicht löslich. Reducirt Goldlösung beim Erwärmen. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Prismen. — Pikrat. Tafeln.

Bz-Amino-α-Oxy-β-Aethyllepidin $C_{12}H_{14}ON_2 = H_2N.C_6H_3<\begin{smallmatrix}C(CH_3):C.C_2H_5\\N{=\!=}C.OH\end{smallmatrix}$. *B.* Durch 5—6-stdg. Erhitzen von m-Phenylendiamin mit Aethylacetessigester (Spl. Bd. I, S. 243) auf 165—170° (B., *B.* **31**, 2145). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 284°, beginnt jedoch schon bei 277° sich zu zersetzen. Sehr wenig löslich in Benzol und Aether, leichter in Methyl- und Aethyl-Alkohol mit schön blauer Fluorescenz. Giebt mit $FeCl_3$ eine braune Färbung. — Chlorhydrat. Nadeln. — $CdCl_2$-Doppelsalz. Nadeln. — Nitrat. Prismen. — $HgCl_2$- und $ZnCl_2$-Doppelsalz. Braune Prismen.

Bz-Amino-β-Aethyllepidinsulfonsäure $C_{12}H_{14}O_3N_2S = NC_9H_3(NH_2)(CH_3)(C_2H_5).SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von Bz-Amino-β-Aethyllepidin mit rauchender Schwefelsäure von 14% Anhydrid-Gehalt (B., *B.* **31**, 2149). — Gelbe Nadeln aus Wasser. Schmilzt oberhalb 300°. Die wässerige Lösung fluorescirt hellblau, die alkoholische oder Eisessig-Lösung grün. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkalischer Flüssigkeit entsteht, neben Oxalsäure, eine Säure, die in Nadeln krystallisirt, in wässeriger Lösung mit $FeCl_3$ intensive Gelbfärbung zeigt, und deren Ba-Salz von conc. Salzsäure nicht gelöst wird.

13) ***2-Isobutylchinazolin*** $C_6H_4<\begin{smallmatrix}N\ \ C.C_4H_9\\CH:N\end{smallmatrix}$. **2-Isobutyl-4-Ketodihydrochinazolin** $C_{12}H_{14}ON_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}N{=}C.C_4H_9\\CO.NH\end{smallmatrix}$. *B.* Analog der 2-n-Propylverbindung (S. 621) (Gotthelf, *Am. Soc.* **23**, 624; Bogert, Hand, *Am. Soc.* **24**, 1043, 1050). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 194—195°. Leicht löslich in Alkohol und heissem Benzol, schwer in heissem, unlöslich in kaltem Wasser. — $(C_{12}H_{14}ON_2.HCl)_2PtCl_4$. Braune Nadeln. — Nitrat. Gelbe Platten. Zersetzt sich bei 171—172°. — Sulfat. Nadeln. Schmelzp.: 228—229°. — Oxalat. Nadeln. Schmelzp.: 204—205°. — Pikrat. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 192° (G.); 188,5—189,5° (B., H.).

N-Methylderivat $C_{13}H_{16}ON_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}N{=}C.C_4H_9\\CO.N.CH_3\end{smallmatrix}$. Nadeln. Schmelzp.: 68—69° (G.).

3) 1,4-[illegible]carbonsäure(3) [illegible] Methylester

[illegible] C.CO₂H

[illegible] — [illegible] 1,4-[illegible] (S. 6 [illegible]).

4. *Säuren $C_{10}H_8O_2N_2$ (S. 945–946).

[illegible]

2) *4-Phenylpyrazol-3(5)-Carbonsäure $\begin{matrix} HO_2C.C.NH \\ C_6H_5.C.CH \end{matrix} > N$ (S. 945). B. Durch kurzes Erwärmen des [illegible] mit alkoholischem Natron (v. Pechmann, Burkard, B. 33, 3596). — Schmilzt bei 2[illegible]—2[illegible]° unter Abspaltung von CO_2 und Bildung von 4-Phenylpyrazol (S. 664). Schwer löslich in Alkohol, Aceton und heissem Wasser, unlöslich in Chloroform.

Methylester $C_{11}H_{10}O_2N_2 = N_2C_3H_2(C_6H_5)(CO_2.CH_3)$. B. Durch Einwirkung von Brom auf in Chloroform gelösten 4-Phenylpyrazolin-3(5)-Carbonsäuremethylester (S. 5[illegible]) (v. P., B., B. 33, 3596). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 159—160°. Schwer löslich.

3) *5(3)-Phenylpyrazol-3(5)-Carbonsäure $\begin{matrix} HO_2C.C—NH \\ CH—C.C_6H_5 \end{matrix} > N$ (S. 945–946). B. Durch Verseifen des Methyl- oder Aethyl-Esters (s. u.) mit Natronlauge (Buchner, Lehmann, B. 35, 36). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 233—234° unter geringer Zersetzung.

Methylester $C_{11}H_{10}O_2N_2 = N_2C_3H_2(C_6H_5).CO_2.CH_3$. B. Aus Phenylacetylen (Spl. Bd. II, S. 90) und Diazoessigsäuremethylester (Spl. Bd. I, S. 544) bei 100° (B., L., B. 35, 36). — Krystalle aus viel Aether. Schmelzp.: 161—162°.

Aethylester $C_{12}H_{12}O_2N_2 = N_2C_3H_2(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. B. Durch 8-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen Phenylacetylen (Spl. Bd. II, S. 90) und Diazoessigsäureäthylester (Spl. Bd. I, S. 544) auf 100°; Ausbeute: ca. 50% der Theorie (B., L., B. 35, 35). — Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 140°.

5-Phenyl-1-Tolylpyrazolcarbonsäuren(3) $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_7H_7.N<\begin{matrix} N \quad C.CO_2H \\ C(C_6H_5):CH \end{matrix}$ s. Hptw. Bd. IV, S. 891–892.

5) ana-Aminocinchoninsäure, 5-Aminochinolincarbonsäure(4) $NC_9H_5(NH_2).CO_2H$. B. Durch 3—4-stdg. Kochen des Anhydrids (s. u.) mit Barytwasser (Koenigs, Lossow, B. 32, 719). — Rubinrothe Nadeln aus Wasser. — Baryumsalz. Gelblicher krystallinischer Niederschlag. — $Ag.C_{10}H_7O_2N_2$. Gelbe Flocken.

Anhydrid $C_{10}H_6ON_2$ = [illegible]

B. Durch Reduction von 5-Nitrocinchoninsäure (S. 213) mit Schwefelammonium (K., L., B. 32, 719). — Orangefarbene Krystalle aus Sprit; gelbe Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 254—255°. Löslich in Essigester, Aether, Alkohol und heissem Wasser. Löst sich mit rother Farbe in fixen Alkalien und wird aus diesen Lösungen durch CO_2 gefällt. Durch Kochen mit Barytwasser geht es in Aminocinchoninsäure über.

HN CO ... N oder N C.OH ... N

5. *Säuren $C_{10}H_8O_3N_2$ (S. 946–947).

1) *3-Oxy-6-Methylchinoxalincarbonsäure(2) $H_3C.C_6H_3<\begin{matrix} N:C.OH \\ N:C.CO_2H \end{matrix}$ (S. 946).

*Tolualloxazin $C_{11}H_8O_2N_4 = CH_3.C_6H_3<\begin{matrix} N:C.NH.CO \\ N:C.CO.NH \end{matrix}$ (S. 946). Durch Reduction mit HJ entsteht Tetrahydrotolualloxazin (Spl. zu Bd. IV, S. 1275) (Kühling, B. 32, 1650).

S. 947, Z. 6 v. o. Die Structurformel muss lauten: $\begin{matrix} CH.N:C.NH.CO \\ CH.N:C.CO.NH \end{matrix}$.

2) ***Chinoxalonessigsäure*** $C_6H_4<\begin{matrix} NH.CO \\ N{=}C.CH_2.CO_2H \end{matrix}$. **Aethylester** $C_{12}H_{12}O_3N_2 = C_{10}H_7N_2O_3(C_2H_5)$. *B.* Aus 2 Mol. Natriumäthylat mit je 1 Mol. o-Phenylendiamin und Acetylendicarbonsäureester (RUHEMANN, STAPLETON, *Soc.* 77, 248). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 210°. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht 3-Oxy-2-Methylchinoxalin (S. 602).

3) ***Methyl-Oxychinoxalin-m-Carbonsäure*** $CO_2H.C_6H_3<\begin{matrix} N:C.CH_3 \\ N:C.OH \end{matrix}$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1275.*

4) ***Amino-8-Oxychinolincarbonsäure.*** **Methylester** $C_{11}H_{10}O_3N_2 = NC_9H_4(CO_2.CH_3)(OH).NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Nitroester (S. 215) durch Reduction mit salzsaurem Zinnchlorür in essigsaurer Lösung (EINHORN, PFYL, *A.* 311, 65). — Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 120—121°. Die wässerige Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ braungelb.

5) ***Benzenylazoximäthenyl-m- und p-Carbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.C<\begin{matrix} N.O \\ N \end{matrix}>C.CH_3$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1229.*

7. *Säuren $C_{11}H_{10}O_2N_2$ (*S. 947—949*).

5) ****3-Methyl-5-Phenylpyrazolcarbonsäure(4)*** $NH<\begin{matrix} N{=\!=}C.CH_3 \\ C(C_6H_5):C.CO_2H \end{matrix}$ (*S. 948 bis 949*).

S. 948, Z. 17 v. u. statt: „$C_{17}H_{14}N_2O_4$“ lies: „$C_{17}H_{14}N_2O_2$“.

***3-Methyl-1-5-Diphenylpyrazolcarbonsäureäthylester** $C_{19}H_{18}O_2N_2 = C_{17}H_{13}N_2O_2(C_2H_5)$ (*S. 948*). {*Darst.* .... (KNORR, BLANK, *B.* 18, 312}; D.R.P. 33536; *Frdl.* I, 209).

S. 949, Z. 21 v. o. statt: „$C_{17}H_{14}N_2O_4$“ lies: „$C_{17}H_{14}N_2O_2$“.

6) ***2,3-Dimethylchinazolincarbonsäure(6)*** $HO_2C\cdot C_6H_3<\begin{matrix} N:C.CH_3 \\ N:C.CH_3 \end{matrix}$ *siehe Hptw. Bd. II, S. 1275, Z. 2 v. u.*

8. *Säuren $C_{11}H_{10}O_3N_2$ (*S. 949—950*).

5) ***7-Aminochinolon(2)-Essigsäure(4):*** ($CH_2.CO_2H$; H_2N; $:O$; NH)

B. Der Aethylester (s. u.) entsteht durch Einwirkung von m-Phenylendiamin auf Acetondicarbonsäureester bei 100° im geschlossenen Rohre; man verseift durch Kochen mit 20%iger Salzsäure (BESTHORN, GARBEN, *B.* 33, 3450). — Nädelchen (aus kochendem Wasser). Schmilzt gegen 271° unter Bräunung. Schwer löslich. Die Lösungen fluoresciren blau. Beim Erhitzen auf 300° entsteht Aminolepidon (S. 616). — $Ca(C_{11}H_9O_3N_2)_2 + 5H_2O$

Aethylester $C_{13}H_{14}O_3N_2 = C_{11}H_9N_2O_3(C_2H_5)$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 197° bis 198°. Ziemlich schwer löslich in Aether und Benzol (B., G., *B.* 33, 3451).

8a. Säuren $C_{11}H_{10}O_4N_2$.

Oxybenzenylazoximpropenyl-ω-Carbonsäure $HO.C_6H_4.C<\begin{matrix} N.O \\ N \end{matrix}>C.CH_2.CH_2.CO_2H$. a) o-Oxyverbindung *s. Hptw. Bd. II, S. 1503, Z. 1 v. o.*

b) m-Oxyverbindung *s. Hptw. Bd. II, S. 1519.*

c) p-Oxyverbindung und Methyläthersäure *s. Hptw. Bd. II, S. 1531, Z. 12 v. o. und Z. 4 v. u.*

*S. 950, Z. 4 v. o. statt: „.... **Methylchinolin** ....“ lies: „.... **Dimethylchinolin** ....“*

9a. p-Homobenzenylazoximpropenyl-ω-Carbonsäure $C_{12}H_{12}O_3N_2 = CH_3.C_6H_4.C<\begin{matrix} N.O \\ N \end{matrix}>C.CH_2.CH_2.CO_2H$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1344.*

8) *1,4-Dioxycopyrincarbonsäure(3)*

$C_{10}H_8O_4N_2 = C_9H_5N_2O_4(CH_3)$. *B.* Das Natriumsalz entst[illegible]
Lösung von 5 g Cinchomeronylglycinäthylester (S. 125) mit
in 40 ccm Holzgeist als gelbgrüner Krystallbrei (GABRI[illegible]
gelbe Nädelchen oder Schüppchen (aus 600—700 Thl.
(unter Aufschäumen). Liefert beim Kochen mit Br[illegible]
oxycopyrin (S. 600—601).

4. *Säuren $C_{10}H_8O_2N_2$ *(S. 945—946).*

S. 945, Z. 11 v. u. Die Structurformel m[illegible]

2) ***4-Phenylpyrazol-3(5)-Carbons[illegible]***

kurzes Erwärmen des Methylesters (s. u.) mi[illegible]
B. **33**, 3596). — Schmilzt bei 251—253[illegible]
4-Phenylpyrazol (S. 604). Schwer lösli[illegible]
löslich in Chloroform.

Methylester $C_{11}H_{10}O_2N_2 = N_2C$[illegible]
auf in Chloroform gelösten 4-Phen[illegible]
B., *B.* **33**, 3596). — Prismen aus [illegible]

3) ***5(3)-Phenylpyrazol-3[illegible]***

B. Durch Verseifen des Meth[illegible]
LEHMANN, *B.* **35**, 36) — N[illegible]
Zersetzung).

Methylester $C_{11}H_{10}O$[illegible]
Bd. II, S. 90) und Diaz[illegible]
36). — Krystalle aus [illegible]

Aethylester $C_{12}H$[illegible]
äquimolekularer Men[illegible]
(Spl. Bd. I, S. 844)
Krystalle aus Ae[illegible]

5-Phenyl-1-[illegible]

s. Hptw. Bd. I[illegible]

5) ***ana-A***[illegible]
CO_2H. *B.* [illegible]
Lossow, *B* [illegible]
krystallini[illegible]

Anhy[illegible]
B. Durch [illegible]
Schwefel[illegible]
Krystall[illegible]
Schmelz[illegible]
Alkohol [illegible]
in fixe[illegible]
CO_2 [illegible]
Amino[illegible]

5. *S[illegible]

1) [illegible]

*Tolu[illegible]

HJ ent[illegible]

35, 34). Durch Behandeln einer Chloroformlösung des 4-Phenyl-5-Acetopyrazolin-3,5-Dicarbonsäurediäthylesters mit Brom (Bü., Schröder, *B.* **35**, 785). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 96°.

4) * ***5-Phenylpyrazoldicarbonsäure(3,4)*** $NH<\begin{matrix}N \text{———} C.CO_2H \\ C(C_6H_5):C.CO_2H\end{matrix}$ (*S. 952*). *B.* Entsteht neben 4-Phenylpyrazoldicarbonsäure(3,5) (S. 628) aus Phenylpropiolsäureester und Diazoessigester (Buchner, Fritsch, Behaghel, *B.* **26**, 257; **27**, 3247; vgl. Knorr, *B.* **28**, 688).

S. 952, Z. 2—4 v. o. streiche den Passus: „Durch Oxydation .... B. **26**, 260)".

3a. Chinoxalindiessigsäure(2,3) $C_{12}H_{10}O_4N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}N:C.CH_2.CO_2H \\ N:C.CH_2.CO_2H\end{matrix}$.

Monoäthylester $C_{14}H_{14}O_4N_2 = C_{12}H_9N_2O_4(C_2H_5)$. — $Na.C_{14}H_{13}O_4N_2$. *B.* Durch tagelange Einwirkung in der Kälte von 2 Mol.-Gew. verdünnter Natronlauge auf den Diäthylester (s. u.) (Thomas-Mamert, Striebel, *Bl.* [3] **25**, 714). Durch Kochen des Benzo-β-Ketopentamethylenazincarbonsäureäthylesters (S. 660—661) mit Sodalösung (Th.-M., St.). Durch Einwirkung von Wasser auf die Natriumverbindung des Benzo-β-Ketopentamethylenazincarbonsäureäthylesters (Th.-M., St.). — Goldgelbe Nadeln. Löslich in viel Wasser. Geht beim Versuch, die freie Säure durch Ansäuern der Salzlösung mit verdünnter Schwefelsäure abzuscheiden, in den Benzo-β-Ketopentamethylenazincarbonsäureäthylester über. Spaltet auch bei längerem Kochen der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure kein CO_2 ab.

Diäthylester $C_{16}H_{18}O_4N_2 = C_{12}H_8N_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Durch 1—2-stdg. Erhitzen einer alkoholischen Lösung äquimolekularer Mengen von Ketipinsäureester (Spl. Bd. I, S. 414) und o-Phenylendiamin in einer Wasserstoffatmosphäre am Rückflusskühler (Th.-M., St., *Bl.* [3] **25**, 712). — Gelbe Prismen aus Ligroin. Schmelzp.: 58.2° (uncorr.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und siedendem Ligroin. Giebt mit $FeCl_3$ keine Farbenreaction. Liefert bei der Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat in alkoholischer Lösung die Natriumverbindung des Benzo-β-Ketopentamethylenazincarbonsäureäthylesters, durch darauffolgendes Lösen dieser Natriumverbindung in Wasser eine Lösung des Natriumsalzes des Monoäthylesters (s. o.) und durch Ansäuern dieser Lösung mit verdünnter Schwefelsäure den Benzo-β-Ketopentamethylenazincarbonsäureäthylester (S. 660—661). Liefert bei der Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat in alkoholischer Lösung zunächst die Natriumverbindung des Benzo-β-Ketopentamethylenazincarbonsäureäthylesters, durch darauffolgenden Wasserzusatz eine Lösung des Natriumsalzes $C_6H_4<\begin{matrix}N:C.CH_2.CO_2Na \\ N:C.CH_2.CO_2Na\end{matrix}$ und durch Ansäuern dieser Lösung mit verdünnter Schwefelsäure die Benzo-β-Ketopentamethylenazincarbonsäure (S. 660).

3b. Benzenylazoximpropenyl-m,ω-Dicarbonsäure $C_{12}H_{10}O_5N_2 = CO_2H.C_6H_4.C<\begin{matrix}N.O \\ N\end{matrix}>C.CH_2.CH_2.CO_2H$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1229.*

3c. 5-Benzoylpyrazoldicarbonsäure(3,4) $C_{12}H_8O_5N_2 = \begin{matrix} & NH.N:C.CO_2H \\ C_6H_5.CO.C & \quad C.CO_2H\end{matrix}$.

B. Aus 4-Methyl-5(3)-Benzoylpyrazol-3(5)-Carbonsäure (S. 628) durch Oxydation mit der berechneten Menge $KMnO_4$ in warmer alkalischer Lösung (Wolff, *A.* **325**, 189). — Prismatische Krystalle (aus wenig heissem Eisessig). Schmelzp.: 220° (Gasentwickelung). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aether und Wasser.

3d. 6-Methylchinoxalindiessigsäure(2,3) $C_{13}H_{12}O_4N_2 = H_3C.C_6H_3<\begin{matrix}N:C.CH_2.CO_2H \\ N:C.CH_2.CO_2H\end{matrix}$.

Diäthylester $C_{17}H_{20}O_4N_2 = C_{13}H_{10}N_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von o-Toluylendiamin (S. 405) und Ketipinsäureester, analog Chinoxalindiessigsäurediäthylester (s. o.) (Thomas-Mamert, Striebel, *Bl.* [3] 25, 720). — Gelbe Prismen. Schmelzpunkt: 59°. Löslich in Alkohol, Chloroform, Aether, Benzol und in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

4. *Ester $C_{17}H_{20}O_5N_2$ (*S. 952*). *Der Artikel ist hier zu streichen; vgl.* **4-Phenyl-5-Acetopyrazolindicarbonsäure(3,5)-Diäthylester,** *Hptw. Bd. IV, S. 893 u. Spl. Bd. IV, S. 597.*

*Ketone der Basen $C_nH_{2n-10}N_2$ (*S. 952*).

Phenylacetothiobiazol $C_{10}H_8ON_2S = \frac{C_6H_5.C.S.N}{CH_3.CO.C—N}$ *s. Spl. zu Bd. IV, S. 1558.*

2-Methyl-3-Acetochinoxalin $C_{11}H_{10}ON_2 = \frac{CH_3.CO.C:N}{CH_3.C:N} > C_6H_4$. *B.* Aus Triketopentan und o-Phenylendiamin (SACHS, BARSCHALL, *B.* **34**, 3054; S., RÖHMER, *B.* **35**, 3312). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 86,5°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol u. s. w., weniger in Alkoholen, unlöslich in Wasser. — Das Oxim schmilzt bei 194,5°.

Semicarbazon $C_{12}H_{13}ON_5 = N_2C_{11}H_{10}(:N.NH.CO.NH_2)$. Schmelzp.: 267—268°. Löslich in Eisessig, sonst sehr wenig löslich (S., R., *B.* **35**, 3312).

Phenylhydrazon $C_{17}H_{16}N_4 = N_2C_{11}H_{10}(:N.NH.C_6H_5)$. *B.* Aus Methylacetochinoxalin und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (S., R., *B.* **35**, 3612). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 178°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, löslich in conc. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

p-Nitrophenylhydrazon $C_{17}H_{15}O_2N_5 = N_2C_{11}H_{10}(:N.NH.C_6H_4.NO_2)$. Schmelzp.: 264° (S., R., *B.* **35**, 3312).

Benzenylazoximacetäthenyl $C_{11}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5.C{<}^{N.O}_{N}{>}C.CH_2.CO.CH_3$ *und sein* **Oxim** *s. Hptw. Bd. II, S. 1203.*

Phenylhydrazinderivat *s. Hptw. Bd. IV, S. 691.*

p-Homobenzenylazoximacetäthenyl $C_{12}H_{12}O_2N_2 = CH_3.C_6H_4.C{<}^{N.O}_{N}{>}C.CH_2.CO.CH_3$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1344.*

4-Phenyl-3,5-Diacetopyrazol $C_{13}H_{12}O_2N_2 = \frac{NH.N:C.CO.CH_3}{CH_3.CO.C \quad\quad C.C_6H_5}$. *B.* Durch Condensation von (2 g) Acetylacetondiazoanhydrid und 2,6 g Benzoylaceton (Spl. Bd. III, S. 207) mittels 0,6 g HNaO in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (WOLFF, *A.* **325**, 186). — Weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 134°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser, ziemlich leicht in Sodalösung. Liefert bei der Oxydation mittels $KMnO_4$-Lösung 4-Phenylpyrazoldicarbonsäure(3,5) (S. 628).

μ-Benzoyl-α-Phenylglyoxalin $C_{16}H_{12}ON_2 = \frac{C_6H_5.C.NH}{HC \quad N} > C.CO.C_6H_5$ ist wahrscheinlich das „Isoindileucin" (*Hptw. Bd. III, S. 121 u. Spl. Bd. III, S. 92*).

N-Sulfonsäure, *s. Spl. Bd. III, S. 93.*

2-Methyl-3-Cinnamoylchinoxalin $C_{18}H_{14}ON_2 = C_6H_4{<}^{N:C.CH_3}_{N:C.CO.CH:CH.C_6H_5}$. *B.* Aus Methyl-Acetochinoxalin (s. o.) und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat (SACHS, RÖHMER, *B.* **35**, 3312). — Schmelzp.: 147°.

H. *Basen $C_nH_{2n-12}N_2$ (*S. 952—991*).

1. *Methoxylchinoxalin (*S. 952*). *Der Artikel ist hier zu streichen. Vgl.* 6-Oxychinoxalin-Methyläther *S. 600.*

2. *Basen $C_{10}H_8N_2$ (*S. 953—955*).

S. 953, Z. 2 v. o. die Structurformel muss lauten:

2) ***3,3'-Bipyridyl*** (*S. 953*). *Umwandlungsproducte der Citraxinsäure, welche als* **Bipyridylderivate** *aufgefasst werden, s. Spl. Bd. I, S. 790.*

3) ****α,α-Bipyridyl*** $NC_5H_4.C_5H_4N$ (*S. 953*). Liefert, im Gegensatz zu seinen Isomeren, mit Ferrosalzen intensiv rothe Verbindungen, Tribipyridylferrosalze vom Typus

$(C_{10}H_8N_2)_3Fe^{II}R_2$ (R: Säurerest). Reagirt analog mit Kobalt- und Nickel-Salzen (BLAU, *M.* **19**, 648). — Tribipyridylferrosalze $(C_{10}H_8N_2)_3FeR_2$. *B.* α,α-Bipyridyl löst sich in Ferrosulfat mit rother Farbe auf; aus dieser Lösung lassen sich durch Umsetzung mit Säuren oder Alkalisalzen die anderen Tribipyridylferrosalze gewinnen. Langsam und unvollständig bilden sich die Tribipyridylferrosalze auch aus Bipyridyl und Ferro-Salzen in saurer Lösung. Diese Salze haben Farbstoffcharakter, färben ungebeizte Seide und Wolle rosenroth. Sie sind äusserst beständig; erst durch starke Alkalien wird die ihnen zu Grunde liegende Base freigemacht. Durch verdünnte Säuren werden sie erst in der Hitze in ihre Componenten zerlegt. An der Luft sind sie vollkommen beständig. Starke Oxydationsmittel führen sie aber in die Tribipyridylpseudoferrisalze $(C_{10}H_8N_2)_3Fe^{III}R_3$ (s. u.) über, aus denen sie durch Reduction leicht wieder entstehen. Beide Säurereste zeigen Ionencharakter. — $(C_{10}H_8N_2)_3FePtCl_6 + 5^1/_2 H_2O$. Krystalle. Fast unlöslich in Wasser. — $(C_{10}H_8N_2)_3FeBr_2 + 6H_2O$. Dunkelrothe sechsseitige Tafeln. Leicht löslich in reinem Wasser, daraus durch KBr wieder aussalzbar. — $(C_{10}H_8N_2)_3FeJ_2 + 8H_2O$ (zuweilen auch $5H_2O$). Rothe Tafeln. — Sulfat. Dunkelrothe, sehr leicht lösliche, aber nicht zerfliessliche Masse. Aus seiner Lösung fällt conc. NaCl-Lösung rothe Tafeln des Chlorürs, Bromwasser fällt das amorphe Perbromid. — Tribipyridylpseudoferrisalze $(C_{10}H_8N_2)_3Fe^{III}R_3$. *B.* Aus den Tribipyridylferrosalzen (s. o.) durch Oxydation mit starker Salpetersäure, Chlorwasser oder $KMnO_4$. Löslich in Wasser mit blauer Farbe. Werden durch die schwächsten Reductionsmittel — wie verdünnte Bromwasserstoffsäure, metallisches Quecksilber und Silber —, sowie durch Belichtung wieder reducirt. Die drei Säurereste sind austauschbar. Auf Zusatz von verdünnter Natronlauge oder Natriumcarbonat werden die Lösungen roth und zeigen Ozongeruch; wird sofort wieder angesäuert, so entsteht wieder die blaue Lösung. — $(C_{10}H_8N_2)_6Fe_2(PtCl_6)_3 + 19H_2O$ oder $20H_2O$. Grüne Nadeln.

$(C_{10}H_8N_2)_3CoBr_2 + 6^1/_2 H_2O$. Gelbe sechsseitige Tafeln. — $(C_{10}H_8N_2)_3NiBr_2 + 6^1/_2 H_2O$. Rosenrothe Täfelchen. — $C_{10}H_8N_2.CuSO_4 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser. — $C_{10}H_8N_2.CuCl_2$. Grüne Krystalle.

4) ***4,4'-γ-Bipyridyl*** $NC_5H_4.C_5H_4N$ (*S. 953—954*). *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen der γ-Dipyridyl-α,α,α',α'-Tetracarbonsäure (S. 661—662) mit Eisessig auf 200° (HUTH, *B.* **31**, 2282).

6) ***4-Phenylpyrimidin*** $CH\lessgtr^{N\quad\quad CH}_{N.C(C_6H_5)}\!>\!CH$ (*S. 954*). ***4-Phenyluracil, 4-Phenyl-2,6-Dioxypyrimidin*** $C_{10}H_8O_2N_2 = CO<^{NH\quad\quad CO}_{NH.C(C_6H_5)}\!>\!CH$ (*S. 954*). *B.* Aus 4-Phenyl-4 (oder 5)-Bromdihydrouracil durch Erwärmen mit Natronlauge oder Erhitzen für sich auf 240—250° (E. FISCHER, ROEDER, *B.* **34**, 3763, 4129). Beim Kochen von 2-Methylthio-4-Phenyl-6-Oxypyrimidin (s. u.) mit Bromwasserstoffsäure (WHEELER, MERRIAM, *Am.* **29**, 490). Mikroskopische Nadeln (aus 50%iger Essigsäure oder Alkohol). Schmilzt bei 257° (corr.) unter Zersetzung (E. F., R.); 269—270° (W., M.). Löslich in ca. 100 Thln. siedendem Wasser bezw. 35 Thln. siedendem Alkohol, kaum löslich in Aether und Kohlenwasserstoffen.

2-Methylthio-4-Phenyl-6-Oxypyrimidin, Phenylthiouracil-S-Methyläther $C_{11}H_{10}ON_2S = CH_3.S.C<^{NH.CO}_{N - C.C_6H_5}\!>\!CH$. *B.* Aus Methylpseudothioharnstoff-Hydrojodid (Hptw. Bd. I, S. 1318, Z. 16 v. u.) und Benzoylessigester (WH., M., *Am.* **29**, 490). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 240°.

7) ***2-Phenylpyrimidin*** $C_6H_5.C<^{N:CH}_{N.CH}\!>\!CH$ (*S. 954—955*).

S. 954, Z. 3 v. u. statt: „**Phenyl-5-Chlorpyrimidin**" *lies:* „**Phenyl-4-Chlorpyrimidin**".

2-Phenyl-5-Chlor-pyrimidin $C_{10}H_7N_2Cl = C_6H_5.C<^{N:CH}_{N.CH}\!>\!CCl$. *B.* Durch Erhitzen der 6-Carbonsäure (S. 660) auf 170° (KUNCKELL, ZUMBUSCH, *B.* **35**, 3168). — Nädelchen (aus Alkohol oder Wasser). Schmelzp.: 96°.

2-Phenyl-5-Brompyrimidin $C_{10}H_7N_2Br = C_6H_5.C_4H_2BrN_2$. *B.* Durch Erhitzen seiner 6-Carbonsäure (S. 660) auf 160° (K., Z., *B.* **35**, 3167). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 104°.

9) ***4-Benzalpyrazol*** $N<^{N - CH}_{CH.C:CH.C_6H_5}$. *Derivate s. Hptw. Bd. IV, S. 955 und Spl. Bd. IV, S. 633.*

10) ***Benzalisoglyoxalin*** $C_6H_5.CH:C<^{CH:N}_{N=CH}$. **Benzalhydantoïn** $C_{10}H_8O_2N_2$ =

$C_6H_5.CH:C<\begin{matrix}CO.NH\\ NH.CO\end{matrix}$ und **Benzalthiohydantoïn** $C_{10}H_8ONS = C_6H_5.CH:C<\begin{matrix}CO.NH\\ NH.CS\end{matrix}$ *s. Spl. Bd. II, S. 856.*

11) ***3-Phenylpyridazin*** $\begin{matrix}HC.C(C_6H_5):N\\ HC—CH=N\end{matrix}$. *B.* Durch 4—5-stdg. Kochen von 3-Phenyl-6-Chlorpyridazin (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure + rothem Phosphor (GABRIEL, COLMAN, *B.* **32**, 401). — Nadeln (aus Wasser oder Ligroin). Schmelzp.: 102—103°. Kp: 330—332°. Sublimirt bei 100° langsam in irisirenden Blättchen. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Riecht ähnlich dem Diphenylamin. Wird von Natrium + Alkohol zu 3-Phenylhexahydropyridazin reducirt. Durch Eintragen von KNO_3 zur Lösung in Vitriolöl entsteht ein anscheinend nicht einheitliches Nitrophenylpyridazin $C_{10}H_7O_2N_3$ (mikroskopische Nädelchen aus viel Wasser. Schmelzp.: 151—195°. Löslich in heissem Benzol, Alkohol, Essigester und Säuren). Durch Reduction dieses Products mit $SnCl_2$ + HCl bildet sich ein Aminophenylpyridazin $C_{10}H_9N_3$ (rhombische Täfelchen aus verdünntem Alkohol, die gegen 110° erweichen und bei 120—124° schmelzen). Letzteres giebt beim Erwärmen der diazotirten schwefelsauren Lösung ein Oxyphenylpyridazin $C_{10}H_8ON_2$, das aus Wasser in glimmerartigen Plättchen krystallisirt, die bei ca. 170° erweichen und bei 177—180° schmelzen. — $(C_{10}H_8N_2.HCl)_2PtCl_4$. Gelbliche Nadeln. — $C_{10}H_8N_2.HAuCl_4$. Goldgelbe Nadeln aus Salzsäure. Schmelzp.: 159°. — $C_{10}H_8N_2.HJ$. Gelbe Nadeln. — Pikrat. Krystallinische Körner aus Alkohol. Schmelzp.: 127°.

Jodmethylat $C_{11}H_{11}N_2J = C_6H_5.C_4H_3N_2.CH_3J$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 179°. Löslich in Holzgeist, unlöslich in Aether (POPPENBERG, *B.* **34**, 3262).

3-Phenyl-6-Chlorpyridazin $C_{10}H_7N_2Cl = \begin{matrix}HC.C(C_6H_5):N\\ HC—CCl=N\end{matrix}$. *B.* Durch Kochen von 3-Phenylpyridazon(6) (s. u.) mit $POCl_3$ (GABRIEL, COLMAN, *B.* **32**, 400). — Nadeln (aus 10 Thln. Alkohol). Schmelzp.: 160°. Die Salze werden durch Wasser zerlegt.

3-Phenyl-6-Jodpyridazin $C_{10}H_7N_2J = \begin{matrix}HC.C(C_6H_5):N\\ HC—CJ=N\end{matrix}$. *B.* Durch 1—2-stdg. Kochen von 3-Phenyl-6-Chlorpyridazin (s. o.) mit Jodwasserstoffsäure + rothem Phosphor (G., C., *B.* **32**, 401). Nädelchen (aus viel Alkohol). Schmelzp.: 169—170°.

3-p-Oxyphenylpyridazin $C_{10}H_8ON_2 = \begin{matrix}HC.C(C_6H_4.OH):N\\ HC—CH=N\end{matrix}$. *B.* Durch 5-stdg. Kochen von 3-Brom-p-äthoxyphenyl-6-Chlorpyridazin (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure + rothem Phosphor (GABRIEL, COLMAN, *B.* **32**, 407). Durch 8—10-stdg. Kochen von 10 g 3-Brom-p-methoxyphenyl-6-Chlorpyridazin (s. u.) mit 5 g rothem Phosphor und 60 ccm Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (POPPENBERG, *B.* **34**, 3261). — Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 227°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heissem Essigester, schwer in Wasser und Aether, unlöslich in Benzol. Wird von $KMnO_4$ zu Pyridazincarbonsäure(3) oxydirt.

3-p-Benzoyloxyphenylpyridazin $C_{17}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5.CO.O.C_6H_4.C_4H_3N_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 179—180° (P., *B.* **34**, 3262).

3-Brom-p-methoxyphenyl-6-Chlor-Pyridazin $C_{11}H_8ON_2ClBr = CH_3.O.C_6H_3Br.C<\begin{matrix}CH:CH\\ N—N\end{matrix}>CCl$. *B.* Durch Erwärmen von 20 g 3-Brom-p-methoxyphenylpyridazon (S. 633) mit 60 ccm $POCl_3$ (P., *B.* **34**, 3260). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 191°. Löslich in conc. Salzsäure.

3-Brom-p-äthoxyphenyl-6-Chlor-Pyridazin $C_{12}H_{10}ON_2ClBr = C_2H_5.O.C_6H_3Br.C_4H_2N_2Cl$. *B.* Durch Kochen von 3-Brom-p-äthoxyphenylpyridazon (S. 633) mit $POCl_3$ (G., C., *B.* **32**, 405). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 152—153°. Löslich in conc. Salzsäure. Geht beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure + rothem Phosphor in 3-p-Oxyphenylpyridazin (s. o.) über.

3-Nitrooxyphenylpyridazin $C_{10}H_7O_3N_3 = (NO_2)(HO)C_6H_3.C_4H_3N_2$. *B.* Durch Eintragen von Salpeter in eine eisgekühlte Lösung von 2 g 3-p-Oxyphenylpyridazin (s. o.) in 8 ccm conc. Schwefelsäure (P., *B.* **34**, 3262). — Nädelchen aus Wasser. Schmelzpunkt: 205°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroin, löslich in Säuren und Alkalien.

3-Phenylpyridazon(6) $C_{10}H_8ON_2 = C_6H_5.C<\begin{matrix}CH:CH\\ N—NH\end{matrix}>CO$. *B.* Durch Erwärmen von Brom-Phenylpyridazinon (vgl. Phenylpyridazinon, S. 619—620) mit verdünntem Alkohol (G., C., *B.* **32**, 400). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 201—202°. Schwer löslich in heissem Wasser, leicht in heissem Alkohol und fixen Alkalien.

O-Methyläther, 3-Phenyl-6-Methoxypyridazin $C_{11}H_{10}ON_2$ = $C_6H_5.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{N—N}>C.O.CH_3$. *B.* Durch Kochen von 3-Phenyl-6-Chlorpyridazin (S. 632) mit alkoholischem Natriummethylat (G., C., *B.* **32**, 400). — Nadeln. Schmelzp.: 116° bis 117°. Leicht löslich in Alkohol.

3-p-Oxyphenylpyridazon(6) $C_{10}H_8O_2N_2$ = $HO.C_6H_4.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{N-NH}>CO$. *B.* Durch 4-stdg. Kochen von 6 g 3-Brom-p-methoxyphenylpyridazon (s. u.) mit 3 g rothem Phosphor und 30 ccm Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (P., *B.* **34**, 3260). — Krystalle. Schmilzt noch nicht bei 290°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig, fast unlöslich in Benzol und Ligroïn.

3-p-Benzoyloxyphenylpyridazon $C_{17}H_{12}O_3N_2$ = $C_6H_5.CO.O.C_6H_4.C_4H_3ON_2$. Röthliche Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 254° (P., *B.* **34**, 3260)

3-Brom-p-methoxyphenyl-Pyridazon $C_{11}H_9O_2N_2Br$ = $CH_3.O.C_6H_3Br.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{N-NH}>CO$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf in Eisessig gelöstes 3-p-Methoxyphenylpyridazinon (S. 619) (P., *B.* **34**, 3259). — Krystallinisch. Schmelzpunkt: 263°. Löslich in Eisessig und fixen Alkalien, sonst sehr wenig löslich.

3-Brom-p-äthoxyphenyl-Pyridazon $C_{12}H_{11}O_2N_2Br$ = $C_2H_5.O.C_6H_3Br.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{N-NH}>CO$. *B.* Durch Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Brom auf in Eisessig gelöstes 3-p-Aethoxyphenylpyridazinon (S. 619) und Umkrystallisiren des durch Wasser gefällten Products aus Essigsäure (G., C., *B.* **32**, 406). — Wasserhelle Rhomben aus Essigsäure. Schmelzp.: 240—243°. Löslich in fixen Alkalien.

1-Methyl-3-Brom-p-methoxyphenyl-Pyridazon $C_{12}H_{11}O_2N_2Br$ = $CH_3.O.C_6H_3Br.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{N.N(CH_3)}>CO$. *B.* Durch 1—2-stdg. Erwärmen einer methylalkoholischen Lösung von 3-Brom-p-methoxyphenylpyridazon (s. o.) mit Natriummethylat und CH_3J (P., *B.* **34**, 3259). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 153°.

1-Aethyl-3-Brom-p-methoxyphenyl-Pyridazon $C_{13}H_{13}O_2N_2Br$ = $(C_2H_5)(CH_3.O.C_6H_3Br)C_4H_2ON_2$. Schmelzp.: 140° (P., *B.* **34**, 3259).

3-Brom-p-methoxyphenyl-6-Methoxy-Pyridazin $C_{12}H_{11}O_2N_2Br$ = $CH_3.O.C_6H_3Br.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{N—N}>C.O.CH_3$. *B.* Durch Kochen von 3-Brom-p-methoxyphenyl-6-Chlorpyridazin (S. 632) mit Natriummethylatlösung (P., *B.* **34**, 3260). — Nädelchen. Schmelzp.: 137° — Pikrat $C_{12}H_{11}O_2N_2Br.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 146°.

3-Brom-p-methoxyphenyl-6-Aethoxypyridazin $C_{13}H_{13}O_2N_2Br$ = $(CH_3.O.C_6H_3Br)(C_2H_5O)C_4H_2N_2$. Stäbchen. Schmelzp.: 114° (P., *B.* **34**, 3261). — Pikrat $C_{13}H_{13}O_2N_2Br.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 154°.

12) ***Phenylpyrazin*** $C_6H_5.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:N}{N.CH}>CH$. Monoklin (Fock, *Z. Kr.* **33**, 488).

****Verbindungen*** $C_{10}H_8ON_2$ (*S. 955*). a) *4-Benzalpyrazolon $NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{N=CH}{CO.\dot{C}:CH.C_6H_5}$ (*S. 955*). **1-Phenyl-3-Chlor-4-Benzalpyrazolon(5)** $C_{16}H_{11}ON_2Cl$ = $C_6H_5.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N=CCl}{CO.\dot{C}:CH.C_6H_5}$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-Chlorpyrazolon(5) und Benzaldehyd bei 180° (Michaelis, Röhmer, *B.* **31**, 3008). — Rothe Nädelchen aus Methylalkohol. Schmelzpunkt: 108—109°. Leicht löslich.

S. 955, Z. 26, 25, 21, 20, 17, 16 v. u. statt: „-Pyrazolidon" lies: „-Pyrazoldion".
S. 955, Z. 15 v. u. statt „1918" lies: „1018".

1-p-Tolyl-4-Benzalpyrazoldion(3,5) $C_{17}H_{14}O_2N_2$ = $CH_3.C_6H_4.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.CO}{CO.\dot{C}:CH.C_6H_5}$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 808, Z. 18 v. o.*

S. 955, Z. 12 v. u. statt: „s. Base $C_{10}H_9N_3$" lies: „s. S. 1166".

3. *Basen $C_{11}H_{10}N_2$ (*S. 955—958*).

S. 956, Z. 9 v. o. statt: „Naphtenyldiphenyldiamin" *lies:* „Naphtenyldiphenylamidin".

2) **β-Naphtenamidin, β-Naphtamidin* $C_{10}H_7.C(:NH).NH_2$ (*S. 956*). *β-Naphtyliden-β-Naphtoylhydrazid (*S. 956*). *Der Artikel ist hier zu streichen. Vgl. Spl. Bd. III, S. 48, Z. 7 v. o.*

3) *Die im Hptw. Bd. IV, S. 956, Z. 6 v. u. als* ***4-Methyl-2-Phenylpyrimidin*** $C_6H_5.C\genfrac{<}{>}{0pt}{}{N.C(CH_3)}{N\quad CH}CH$ *aufgeführte Verbindung von Pinner ist wahrscheinlich eine wasserstoffreichere Base* (K. J. Schmidt, *B.* **35**, 1576 Anm.).

S. 956, Z. 3 v. u. hinter fractionirt schalte ein: „mit $PtCl_4$“.

Das wirkliche ***4-Methyl-2-Phenylpyrimidin*** $C_6H_5.C\genfrac{<}{>}{0pt}{}{N.C(CH_3)}{N\quad CH}CH$ entsteht durch $1^1/_2$-stdg. Kochen von 25 g 4-Methyl-2-Phenyl-6-Chlorpyrimidin (s. u.) mit 125 g Zinkstaub und 3 Liter Wasser (K. J. Sch., *B.* **35**, 1575). — Stark lichtbrechende, allmählich zu Stäbchen vom Schmelzp.: 22,5° erstarrende Flüssigkeit. Kp_{761}: 279°. — $(C_{11}H_{10}N_2.HCl)_2PtCl_4$. Krystallkugelchen. — $C_{11}H_{10}N_2.HNO_3$. Stäbchen aus Alkohol. Schmelzp.: 113° (unter Schäumen). — Pikrat $C_{11}H_{10}N_2.C_6H_3O_7N_3$. Krystalle aus Alkohol.

***4-Methyl-2-Phenyl-6-Chlorpyrimidin** $C_{11}H_9N_2Cl = C_6H_5.C\genfrac{<}{>}{0pt}{}{N.C(CH_3)}{N\quad CCl}CH$ (*S. 957, Z. 1 v. o.*). *Darst.* Durch 20 Minuten langes Kochen von 20 g 4-Methyl-2-Phenyl-6-Oxypyrimidin (Hptw. Bd. IV, S. 957, Z. 8 v. o.) mit 50 ccm Phosphoroxychlorid (K. J. Sch., *B.* **35**, 1575).

4-Methyl-2-Methoxyphenyl-6-Chlorpyrimidin $C_{12}H_{11}ON_2Cl = CH_3.O.C_6H_4.C_4HCl(CH_3)N_2$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Methyl-2-Methoxyphenylpyrimidon(6) (s. u.) mit $POCl_3$ (Gabriel, Colman, *B.* **32**, 1528). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 89° bis 90°. Durch Kochen mit Jodwasserstoff und Phosphor entsteht Methyl-Oxyphenylpyrimidon (s. u.).

4-Methyl-2-p-Nitrophenyl-6-Oxypyrimidin, 4-Methyl-2-p-Nitrophenylpyrimidon(6) $C_{11}H_9O_3N_3 = NO_2.C_6H_4.C\genfrac{<}{>}{0pt}{}{N:C(CH_3)}{N.C(OH)}CH$. *B.* Durch 8—10-tägiges Stehenlassen von äquimolekularen Mengen salzsauren p-Nitrobenzamidins und Acetessigesters in 10%iger Natronlauge (Rappeport, *B.* **34**, 1984). — Nadeln aus Essigsäure. Schmelzpunkt: 296°. Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht in Alkalien und Pyridin. — $Ag.C_{11}H_8O_3N_3$. Weisser Niederschlag.

4-Methyl-2-Oxyphenylpyrimidon(6) $C_{11}H_{10}O_2N_2 = HO.C_6H_4.C\genfrac{<}{>}{0pt}{}{N.C(CH_3)}{NH-CO}CH$. *B.* Durch Kochen von 4-Methyl-2-Methoxyphenyl-6-Chlorpyrimidin (s. o.) mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor (G., C., *B.* **32**, 1528). — Prismen, die bei 265° noch nicht schmelzen. Löslich in verdünnten Säuren und fixen Alkalien.

4-Methyl-2-Methoxyphenylpyrimidon(6) $C_{12}H_{12}O_2N_2 = CH_3.O.C_6H_4.C_4H_2(CH_3)ON_2$. *B.* Aus Anisamidin und Acetessigester in alkalischer Lösung (G., C., *B.* **32**, 1527). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 202—203°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in heissem Wasser.

5) ***3-Methyl-4-Benzalpyrazol*** $N\genfrac{<}{}{0pt}{}{N{=}C.CH_3}{CH.C:CH.C_6H_5}$. **Derivate** *s. Hptw. Bd. IV, S. 958 und Spl. Bd. IV, S. 636—637.*

6) ***3-p-Tolylpyridazin*** $C_7H_7.C\genfrac{<}{>}{0pt}{}{CH:CH}{N{-}{-}N}CH$. *B.* Durch 7-stdg. Kochen von 3 g Tolylchlorpyridazin (s. u.) mit 1,5 g rothem Phosphor und 15 ccm Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (Katzenellenbogen, *B.* **34**, 3833). — Farblose viereckige Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 106—107°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroin und Wasser. Sublimirt bei 90° in Stäbchen. Bei der Hydrirung mit Natrium + Alkohol entsteht neben p-Tolylhexahydropyridazin eine Base $C_{11}H_{15}N$ (p-Tolylpyrrolidin?, vgl. S. 149). — $(C_{11}H_{10}N_2)_2H_2PtCl_6$. Goldgelbes Krystallpulver. Zersetzungspunkt: 125°. Schwer löslich in Alkohol und Wasser. — $C_{11}H_{10}N_2.HAuCl_4$. Hellgelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 198° (unscharf). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{10}N_2.C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 161°. Ist in Wasser schwerer löslich als in Alkohol.

Jodmethylat $C_{12}H_{13}N_2J = C_{11}H_{10}N_2.CH_3J$. *B.* Durch Vereinigung von CH_3J und p-Tolylpyridazin bei gewöhnlicher Temperatur (K., *B.* **34**, 3836). — Gelbe Prismen. Schmelzp.: 182—183°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn. — Entsprechendes Chloroplatinat $(C_{12}H_{13}N_2Cl)_2PtCl_4$. Orangegelbes Krystallpulver. Zersetzungspunkt: 214—215°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Entsprechendes Pikrat $C_{12}H_{13}N_2.C_6H_2O_7N_3$. *B.* Durch Einwirkung von Natriumpikrat auf die wässerige Lösung des Jodmethylats. Citronengelbe Prismen. Schmelzpunkt: 183—184°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

3-p-Tolyl-6-Chlorpyridazin $C_{11}H_9N_2Cl = C_7H_7.C\genfrac{<}{>}{0pt}{}{CH:CH}{N{-}{-}N}CCl$. *B.* Durch Ein-

wirkung von $POCl_3$ auf 3-p-Tolylpyridazon(6) (s. u.) (K., *B.* **34**, 3830). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 153°. Sublimirt bei 90—100°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, unlöslich in Wasser, löslich in starker Salzsäure.

3-p-Tolyl-6-Jodpyridazin $C_{11}H_9N_2J = CH_3.C_6H_4.C_4H_2JN_2$. *B.* Durch 1½-stdg. Kochen von 3 g Tolylchlorpyridazin (s. o.) mit 1,5 g rothem Phosphor und 15 ccm Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (K., *B.* **34**, 3833). — Farblose, mikroskopische Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 188°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig, löslich in Ligroïn, unlöslich in Wasser.

Nitro-3-p-Tolylpyridazin $C_{11}H_9O_2N_3 = NO_2.C_7H_6.C_4H_3N_2$. *B* Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure und KNO_3 auf Tolylpyridazin (K., *B.* **34**, 3834). Farblose Nadeln. Schmelzp.: 133°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in Wasser. — $(C_{11}H_9O_2N_3)_2H_2PtCl_6$. Goldgelbes Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser. Schmelzpunkt: 258° (unter Zersetzung). — $C_{11}H_9O_2N_3.HAuCl_4$. Hellgelbe Stäbchen (aus verdünnter Salzsäure). Schmelzp.: 211—212°. — **Pikrat** $C_{11}H_9O_2N_3.C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Prismen. Schmelzp.: 184° (unscharf).

3-Oxy-p-tolylpyridazin $C_{11}H_{10}ON_2 = HO.C_7H_6.C_4H_3N_2$. *B.* Durch Einwirkung von $NaNO_2 + H_2SO_4$ auf Aminotolylpyridazin (Spl. zu Bd. IV, S. 1168) (Katzenellenbogen, *B.* **34**, 3835). — Prismatische Stäbchen. Schmelzp.: 210—211°. — **Chlorhydrat.** Farblose Nadeln. — $(C_{11}H_{10}ON_2)_2H_2PtCl_6$. Orangegelbe Stäbchen. Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. — **Bichromat.** Orangegelbe viereckige Kryställchen.

3-p-Tolylpyridazon(6) $C_{11}H_{10}ON_2 = C_7H_7.C{<}{CH:CH \atop N\cdot NH}{>}CO$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf eine 100° warme eisessigsaure Lösung von 3-p-Tolylpyridazinon (S. 622) (K., *B.* **34**, 3829). — Prismen oder sechsseitige Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 225°. Leicht löslich in Eisessig, löslich in Aether, Alkohol und Benzol, schwer in Wasser.

O-Methyläther, 3-p-Tolyl-6-Methoxypyridazin $C_{12}H_{12}ON_2 = C_7H_7.C{<}{CH:CH \atop N — N}{>}C(O.CH_3)$. *B.* Durch Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von 3-Tolyl-6-Chlorpyridazin (S. 634—635) in $CH_3.OH$ (K., *B.* **34**, 3831). — Viereckige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 114—115°. Leicht löslich in Aether, löslich in Ligroïn, unlöslich in Wasser. Ist ausgesprochen basisch. — $(C_{12}H_{12}ON_2)_2H_2PtCl_6$. Goldgelbe mikroskopische Nädelchen. Zersetzungspunkt: 177—179°.

3-p-Tolyl-6-Aethoxypyridazin $C_{13}H_{14}ON_2 = C_7H_7.C_4H_2(O.C_2H_5)N_2$. *B.* Analog der Methoxyverbindung (s. o.) (K., *B.* **34**, 3831). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 106°. Leicht löslich in Alkohol, Ligroïn, Eisessig und Aether. — $(C_{13}H_{14}ON_2)_2H_2PtCl_6$. Goldgelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 146° (unter Zersetzung). Löslich in Alkohol und Wasser. — $C_{13}H_{14}ON_2.HAuCl_4$. Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 150° bis 151°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser. — **Bichromat** $(C_{13}H_{14}ON_2)_2H_2Cr_2O_7$. Orangerothes Krystallpulver. Erweicht bei 65°, ist bei 106° zum grössten Theile geschmolzen, zersetzt sich bei 125°. — **Pikrat** $C_{13}H_{14}ON_2.C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Schwer löslich in Wasser.

3-p-Tolyl-6-Phenoxypyridazin $C_{17}H_{14}ON_2 = C_7H_7.C_4H_2(O.C_6H_5)N_2$. *B.* Durch Einwirkung von Phenol und Natrium auf 3-Tolyl-6-Chlorpyridazin (S. 634—635) (K., *B.* **34**, 3832). — Weisse Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 135°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, sehr wenig in Wasser, löslich in Ligroïn. Wird nur von heissen Mineralsäuren aufgenommen.

1-Methyl-3-p-Tolylpyridazon(6) $C_{12}H_{12}ON_2 = C_7H_7.C{<}{CH \;\; CH \atop N \; N(CH_3)}{>}CO$. *B.* Durch Einwirkung von CH_3J und CH_3ONa auf eine warme Lösung von 3-p-Tolylpyridazon(6) (s. o.) in CH_3OH (K., *B.* **34**, 3830). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, schwer in Wasser, löslich in Ligroïn, unlöslich in Säuren.

1-Aethyl-3-p-Tolylpyridazon $C_{13}H_{14}ON_2 = C_7H_7.C_4H_2ON_2(C_2H_5)$. *B.* Analog der Methylverbindung (s. o.) (K., *B.* **34**, 3830). — Farblose Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 96—97°. Leicht löslich in Wasser.

7) ***5-Methyl-3-Phenylpyridazin*** $C_6H_5.C{<}{CH:C(CH_3) \atop N — N}{>}CH$. *B.* Durch Reduction von 5-Methyl-3-Phenyl-6-Chlorpyridazin (S. 636) mit Jodwasserstoffsäure + Phosphor (Oppenheim, *B.* **34**, 4232). — Weisse Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in verdünnten Säuren, Alkohol, Aether und Benzol. — **Jodhydrat.** Gelbbraune Nadeln. Beginnt bei 90° zu sintern und ist bei 140° geschmolzen. — $C_{11}H_{10}N_2.H_2CrO_4$. Nadeln.

5-Methyl-3-Phenyl-6-Chlorpyridazin $C_{11}H_9N_2Cl = C_6H_5.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\cdot C(CH_3)}{N\text{———}N}>CCl$. *B.* Aus 5-Methyl-3-Phenylpyridazon(6) (s. u.) und Phosphoroxychlorid (O., *B.* **34**, 4231). — Nadeln (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 141—142°. Leicht löslich in Essigester und Benzol, schwer in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Ligroïn, löslich in conc. Salzsäure.

5-Methyl-3-Phenylpyridazon(6) $C_{11}H_{10}ON_2 = C_6H_5.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH.C(CH_3)}{N\text{——}NH}>CO$. *B.* Aus dem entsprechenden Phenylmethylpyridazinon (S. 622) und Brom in Eisessig (Oppenheim, *B.* **34**, 4231). — Farblose Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 189—190°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Ligroïn. Leicht löslich in Alkalien und conc. Salzsäure. Die Lösung in Salzsäure wird durch Wasser gefällt.

O-Methyläther, 5-Methyl-3-Phenyl-6-Methoxypyridazin $C_{12}H_{12}ON_2 = C_6H_5.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH.C(CH_3)}{N\text{———}N}>C.O.CH_3$. *B.* Analog dem Aethoxyderivat (s. u.) (O., *B.* **34**, 4233). — Nadeln. Schmelzp.: 60—61°.

5-Methyl-3-Phenyl-6-Aethoxypyridazin $C_{13}H_{14}ON_2 = C_6H_5.C_4H(CH_3)(O.C_2H_5)N_2$. *B.* Aus 5-Methyl-3-Phenyl-6-Chlorpyridazin (s. o.) und Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung (O., *B.* **34**, 4233). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 103—104°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und Alkohol. — Pikrat. Schmelzp.: 150°.

8) ***3-Methyl-6-Phenylpyridazin*** $CH_3.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH.CH}{N\text{——}N}>C.C_6H_5$. *B.* Durch Condensation von Acetophenonaceton (Hptw. Bd. III, S. 272) mit der äquimolekularen Menge Hydrazinhydrat in wenig Alkohol und Destillation des öligen Rohproducts im Vacuum (Paal, Dencks, *B.* **36**, 492). — Weisse Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 104—105°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton u. s. w., schwer in Ligroïn und heissem Wasser. Liefert durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure 3-Phenylpyridazincarbonsäure(6) (S. 660). — $C_{11}H_{10}N_2.HHgCl_3$. Weisse Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 184—185°. — $(C_{11}H_{10}N_2)_2H_2PtCl_6$. Orangegelbe Prismen. Schmelzp.: 195—197°. Löslich in heissem Wasser und Alkohol. — Chloraurat. Nadeln. Schmelzp.: 112—115°. — $C_{11}H_{10}N_2.H_2CrO_4$. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 115—120°. Leicht löslich in heissem Wasser.

9) ***2-Methyl-4-Phenylpyrimidin.*** 6-Oxyderivat s. *Hptw. Bd. IV, S. 958, Z. 12 v. u.*

10) ***2,3-Trimethylenchinoxalin*** $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.C:N}{CH_2.C:N}>C_6H_4$. *B.* Durch kurzes Erwärmen des 1,2-Diketopentamethylens (Spl. Bd. I, S. 534) mit o-Phenylendiamin in verdünntem Alkohol (Dieckmann, *B.* **35**, 3211). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol oder Wasser). Schmelzp.: 102—103°. Kp: ca. 290°. Sehr leicht löslich, ausser in Ligroïn und kaltem Wasser. Die Löslichkeit in Wasser ist bei 70° am grössten. Lösung in conc. Schwefelsäure rothgelb, in conc. Salzsäure blaugrün. Die Lösungen in verdünnten Säuren färben sich beim Erwärmen ebenfalls blaugrün.

11) ***Dihydro-1,2-Naphtimidazol:*** $C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}>CH_2$

N,N-Dimethyldihydro-1,2-Naphtimidazolol $C_{13}H_{14}ON_2 = C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)}{N(CH_3)}>CH.OH$. *B.* Durch Einwirkung von Alkali auf das Product, welches aus α-N-Methyl-α,β-Naphtimidazol (S. 658) und CH_3J bei 110—130° entsteht (O. Fischer, Fussenegger, *B.* **34**, 934). — Prismen. Schmelzp.: 123°. Geht durch längeres Kochen mit Natronlauge in N,N'-Dimethyl-1,2-Naphtylenharnstoff (S. 808) über.

* ***Verbindungen*** $C_{11}H_{10}ON_2$ (S. 958). a) ***3-Methyl-4-Benzalpyrazolon(5)** $NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{N=C.CH_3}{CO.C:CH.C_6H_5}$ (*S. 958*). **1-p-Bromphenyl-3-Methyl-4-Benzalpyrazolon(5)** $C_{17}H_{13}ON_2Br = BrC_6H_4.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N=C.CH_3}{CO.C:CH.C_6H_5}$. Aus Eisessig dunkelrothe Nädelchen. Schmelzp.: 142° (Michaelis, Schwabe, *B.* **33**, 2608).

1-Benzhydryl-3-Methyl-4-Benzalpyrazolon(5) $C_{24}H_{20}ON_2 = (C_6H_5)_2CH.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N=C.CH_3}{CO.C:CH.C_6H_5}$. *B.* Aus Benzhydryl-3-Methylpyrazolon(5) (S. 329) und Benzaldehyd; Ausbeute 53% der Theorie (Darapsky, *J. pr.* [2] **67**, 175). — Wollige,

gelbrothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 176°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

1-Phenyl-3-Methyl-4-o-Aethoxybenzalpyrazolon(5) $C_{19}H_{18}O_2N_2$ = $(CH_3)(C_6H_5)(C_2H_5.O.C_6H_4.CH:)C_3ON_2$. *B.* Durch kurzes Erwärmen des 1-Phenyl-3-Methylpyrazolons(5) (S. 323) mit o-Aethoxybenzaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 67, Z. 8 v. o.) auf 135° (Tambor, *B.* **33**, 865). — Orangerothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 142°. Lösung in conc. Schwefelsäure carmoisinroth.

1-Phenyl-3-Methyl-4-m-Aethoxybenzalpyrazolon(5) $C_{19}H_{18}O_2N_2$ = $(CH_3)(C_6H_5)(C_2H_5.O.C_6H_4.CH:)C_3ON_2$. *B.* Analog der o-Verbindung (s. o.) (T., *B.* **33**, 865). — Orangerothe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 107°. Lösung in conc. Schwefelsäure braun, nach Zusatz von Wasser gelb.

1-Phenyl-3-Methyl-4-p-Oxybenzalpyrazolon(5) $C_{17}H_{14}O_2N_2$ = $(CH_3)(C_6H_5)(OH.C_6H_4.CH:)C_3ON_2$. *B.* Aus dem 1-Phenyl-3-Methylpyrazolon(5) (S. 323) und p-Oxybenzaldehyd durch Erhitzen für sich oder Stehenlassen mit alkoholischer Natronlauge (T., *B.* **33**, 866). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). Schmelzp.: 226°. Lösung in conc. Schwefelsäure grüngelb.

1-Phenyl-3-Methyl-4-p-Methoxybenzalpyrazolon(5) $C_{18}H_{16}O_2N_2$ = $(CH_3)(C_6H_5)(CH_3.O.C_6H_4.CH:)C_3ON_2$. *B.* Durch Erhitzen des 1-Phenyl-3-Methylpyrazolons(5) (S. 323) mit Anisaldehyd (Spl. Bd. III, S. 59), neben weissen Nädelchen vom Schmelzp.: 148° (unter Zersetzung) (T., *B.* **33**, 866). — Orangerothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 128,5°. Lösung in conc. Schwefelsäure gelb.

1-Phenyl-3-Methyl-4-p-Aethoxybenzalpyrazolon(5) $C_{19}H_{18}O_2N_2$ = $(CH_3)(C_6H_5)(C_2H_5.O.C_6H_4.CH:)C_3ON_2$. Orangerothe Nadeln aus Essigsäure. Schmelzp.: 130° (T., *B.* **33**, 866).

1-Phenyl-3-Methyl-4-p-Acetoxybenzalpyrazolon(5) $C_{19}H_{16}O_3N_2$ = $(CH_3)(C_6H_5)(CH_3.CO.O.C_6H_4.CH:)C_3ON_2$. Hellrothe Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 187° (T., *B.* **33**, 867).

1-Phenyl-3-Methyl-4-p-Oxy-m-methoxybenzalpyrazolon(5) $C_{18}H_{16}O_3N_2$ = $(CH_3)(C_6H_5)[(CH_3.O)(OH)C_6H_3.CH:]C_3ON_2$. *B.* Aus dem 1-Phenyl-3-Methylpyrazolon(5) (S. 323) und Vanillin (Spl. Bd. III, S. 72) bei 140° (T., *B.* **33**, 867). — Ziegelrothe Blättchen aus Alkohol; rothe Prismen aus Aether. Schmelzp.: 169°.

1-Phenyl-3-Methyl-4-m,p-Dimethoxybenzalpyrazolon(5) $C_{19}H_{18}O_3N_2$ = $(CH_3)(C_6H_5)[(CH_3.O)_2C_6H_3.CH:]C_3ON_2$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen des 1-Phenyl-3-Methyl-4-p-Oxy-m-methoxybenzalpyrazolons(5) (s. o.) mit CH_3J in methylalkoholischem Kali (T., *B.* **33**, 868). — Ziegelrothe Nadeln aus Holzgeist. Schmelzp.: 160°. Lösung in conc. Schwefelsäure orangeroth.

1-Phenyl-3-Methyl-4-m,p-Methylendioxybenzalpyrazolon(5) $C_{18}H_{14}O_3N_2$ = $(CH_3)(C_6H_5)(CH_2:O_2:C_6H_3.CH:)C_3ON_2$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen 1-Phenyl-3-Methylpyrazolon(5) (S. 323) und Piperonal (Spl. Bd. III, S. 75) auf 130—140° (T., *B.* **33**, 869). — Ziegelrothe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Schmelzpunkt: 166—167°. Lösung in conc. Schwefelsäure intensiv roth.

1-Phenyl-3-Methyl-4-m-Methoxy-p-acetoxybenzalpyrazolon(5) $C_{20}H_{18}O_4N_2$ = $(CH_3)(C_6H_5)[(CH_3.O)(C_2H_3O.O)C_6H_3.CH:]C_3ON_2$. Ziegelrothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 143—144° (T., *B.* **33**, 867).

c) Phenylallenylazoximäthenyl $C_6H_5.CH:CH.C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.CH_3$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1409, Z. 18 v. u.*

4. *Basen $C_{12}H_{12}N_2$ (*S. 958—972*).

1) ***2,2'-Diaminobiphenyl*** $NH_2.C_6H_4-C_6H_4.NH_2$ (*S. 958—959*). **Diformylderivat** $C_{14}H_{12}O_2N_2$ = $(COH.NH.C_6H_4-)_2$. Derbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, ziemlich schwer in siedendem Wasser (v. Niementowski, *B.* **34**, 3330).

Carbonyl-2,2'-Diaminobiphenyl $C_{13}H_{10}ON_2$ = $C_6H_4(\cdot NH.CO.NH\cdot)C_6H_4$ (biphenyl rings joined). *B.* Aus Diaminobiphenyl (Hptw. Bd. IV, S. 958—959) und Harnstoff bei 190—205° (v. N., *B.* **34**, 3330). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 310°. Sublimirt von 130° ab. Sehr wenig löslich in organischen Mitteln ausser Eisessig.

2,2'-Bisbenzoylaminobiphenyl $C_{26}H_{20}O_2N_2 = (C_6H_5.CO.NH.C_6H_4—)_2$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 184°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether, unlöslich in Wasser (v. N., *B.* **34**, 3330).

3) ***2,4'-Diaminobiphenyl, Diphenylin*** ⟨ ⟩—⟨ ⟩$.NH_2$ (*S. 959—960*).
NH_2

Verwendung für Azofarbstoffe: Farbw. Griesheim, D.R.P. 90070; *Frdl.* **IV**, 788.

Cl

5-Chlordiphenylin $C_{12}H_{11}N_2Cl$ = ⟨ ⟩—⟨ ⟩$.NH_2$. *B.* Entsteht neben
NH_2

2-Amino-5-Chlordiphenylamin (S. 362) und 4-Amino-4'-Chlordiphenylamin (S. 380) bei der Reduction und Umlagerung des p-Chlorazobenzols durch salzsaure $SnCl_2$-Lösung und kann durch das Bis-Salicylaldehydderivat (s. u.) rein erhalten werden (Jacobson, Strübe, *A.* **303**, 317). — Schwach gefärbte, harzige, zur Krystallisation nicht neigende Masse.

5-Bromdiphenylin $C_{12}H_{11}N_2Br = Br(NH_2)C_6H_3.C_6H_4.NH_2$. *B.* Entsteht neben 2-Amino-5-Bromdiphenylamin (S. 362) bei der Umlagerung des p-Bromhydrazobenzols mittels $SnCl_2$-Lösung (J., Grosse, *A.* **303**, 326). — Dickflüssige, durchsichtige, nicht krystallisirende Masse. — $(C_{12}H_{11}N_2Br)_2H_2SO_4$. Schwer löslich in heissem, leicht in kaltem, mit einigen Tropfen H_2SO_4 versetzten Wasser.

5-Joddiphenylin $C_{12}H_{11}N_2J = J(NH_2)C_6H_3.C_6H_4.NH_2$. *B.* Bei der Reduction des p-Jodazobenzols (Hptw. Bd. IV, S. 1350) mittels salzsaurer $SnCl_2$-Lösung (J., Fertsch, Heubach, *A.* **303**, 332). — Harzige, wenig Neigung zum Krystallisiren zeigende Masse. — $C_{12}H_{11}N_2J.2HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. Durch überschüssige Salzsäure fällbar. — $C_{12}H_{11}N_2J.H_2SO_4$. Wird aus einer Lösung des Chlorhydrats durch Na_2SO_4 als weisser Niederschlag gefällt.

Diformylderivat des 5-Chlordiphenylins $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl = HCO.NH.C_6H_3Cl.C_6H_4.NH.CHO$. *B.* Aus 5-Chlordiphenylin (s. o.) und der 10-fachen Menge wasserfreier Ameisensäure bei 6-stdg. Kochen (Jacobson, Strübe, *A* **303**, 319). — Weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 194°. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether und Benzol.

Diformylderivat des 5-Bromdiphenylins $C_{14}H_{11}O_2N_2Br = HCO.C_6H_3Br.C_6H_4.NH.CHO$. Nädelchen (aus Alkohol und Wasser). Schmelzp.: 191°. Unlöslich in Aether, Benzol, sowie in verdünnten Alkalien (J., Grosse, *A.* **303**, 328).

Diacetylderivat des 5-Chlordiphenylins $C_{16}H_{15}O_2N_2Cl = CH_3.CO.NH.C_6H_3Cl.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. *B.* Aus 5-Chlordiphenylin (s. o.) und der 10-fachen Menge Eisessig bei 10—15-stdg. Kochen (J., St., *A.* **303**, 318). — Weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 204°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol.

Diacetylderivat des 5-Bromdiphenylins $C_{16}H_{15}O_2N_2Br = CH_3.CO.NH.C_6H_3Br.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. Farbloses, allmählich sich bläulich färbendes Krystallpulver (aus Alkohol und Wasser). Schmelzp.: 223°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether und Benzol (J., G., *A.* **303**, 328).

Dibenzoyldiphenylin $C_{26}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$. Krystalle (aus siedendem Nitrobenzol). Schmelzp.: 276—278°. Sehr wenig löslich (Biehringer, Busch, *B.* **35**, 1969).

Dibenzylidenderivat des 5-Chlordiphenylins $C_{26}H_{19}N_2Cl = C_6H_5.CH:N.C_6H_3Cl.C_6H_4.N:CH.C_6H_5$. *B.* Aus 5-Chlordiphenylin (s. o.) und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung beim Kochen (Jacobson, Strübe, *A.* **303**, 319). Gelbe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Ligroïn und Aether.

Bis-p-nitrobenzylidenderivat des 5-Joddiphenylins $C_{26}H_{17}O_4N_4J = O_2N.C_6H_4.CH:N.C_6H_3J.C_6H_4.N:CH.C_6H_4.NO_2$. Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 213° (J., Fertsch, Heubach, *A.* **303**, 333).

Bis-Salicylaldehydderivat des 5-Chlordiphenylins $C_{26}H_{19}O_2N_2Cl = HO.C_6H_4.CH:N.C_6H_3Cl.C_6H_4.N:CH.C_6H_4.OH$. Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 166—167°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, sehr wenig in Aether und Chloroform. Wird beim Kochen mit 12%iger Schwefelsäure in Salicylaldehyd und 5-Chlordiphenylin (s. o.) gespalten (J., St., *A.* **303**, 317).

Bis-Salicylaldehydderivat des 5-Bromdiphenylins $C_{26}H_{19}O_2N_2Br = HO.C_6H_4.CH:N.C_6H_3Br.C_6H_4.N:CH.C_6H_4.OH$. Gelbe Krystalle (aus Benzol und Ligroïn). Schmelzpunkt: 154—156°. Sehr wenig löslich in Alkohol (J., Grosse, *A.* **303**, 327).

Bis-Salicylaldehydderivat des 5-Joddiphenylins $C_{26}H_{19}O_2N_2J = HO.C_6H_4.CH:$

$N.C_6H_3J.C_6H_4.N:CH.C_6H_4.OH$. Gelbe Krystalle (aus Benzol und Ligroïn). Schmelzp.: 151°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol (J., F., H., *A.* **303**, 333).

5) ***4,4'-Diaminobiphenyl, Benzidin*** $H_2N\cdot C_6H_4-C_6H_4\cdot NH_2$ (*S. 960—970*).

B. Durch Kochen von Benzidin-o-Dicarbonsäure (Spl. Bd. II, S. 1093) in Glycerinlösung (Bülow, v. Reden, *B.* **31**, 2582). Durch Einwirkung von Eisessig auf Hydrazobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1495) (Rassow, Rülke, *J. pr.* [2] **65**, 103; Sachs, Whittacker, *B.* **35**, 1435). — *Darst.* Durch elektrolytische Reduction des Azobenzols (Hptw. Bd. IV, S. 1347) oder Azoxybenzols (Hptw. Bd IV, S. 1334) in schwefelsauer-alkoholischer Lösung (Löb, *B.* **33**, 2331; *Z. El. Ch.* 7, 320, 333, 597; D.R.P. 116467; *C.* **1901** I, 149; D.R.P. 122046; *C.* **1901** II, 249; vgl. Weiler-ter-Meer, D.R.P. 116871; *C.* **1901** I, 149). Aus Nitrobenzol durch elektrolytische Reduction erst in alkalischer, dann in saurer Lösung (L., *Ph. Ch.* **34**, 660). — Schmelzp.: 127,5—128°. Kp_{740}: 400—401° (Nerz, Strasser, *J. pr.* [2] **60**, 186). Mit Orangefarbe in flüssiger SO_2 leicht löslich (Walden, *B.* **32**, 2814). Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: Berthelot, *C. r.* **126**, 784. Einwirkung von Schwefel bei 180—200°: Dahl & Co., D.R.P. 38795; *Frdl.* I, 502. Verschmelzen mit Schwefel und p-Toluidin zu geschwefelten Basen („Benzothiotoluidine"): Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 78162; *Frdl.* IV, 832; Verwendung dieser Basen für Azofarbstoffe: A.-G. f. A., D.R.P. 79206, 79207; *Frdl.* IV, 833—836; Methylirung: A.-G. f. A., D.R.P. 81509; *Frdl.* IV, 836. Beim andauernden Erhitzen von Benzidinchlorhydrat mit Methylalkohol auf 170—180° entsteht Tetramethylbenzidinchlormethylat (Hptw. Bd. IV, S. 963, Z. 17 v. o.) und in geringerer Menge Tetramethylbenzidin (S. 640) (Pinnow, *B.* **32**, 1408). Beim Erhitzen von Benzidin mit salzsaurem Benzidin entsteht unter Ammoniakabspaltung Diaminodixenylamin (S. 642) (M., St., *J. pr.* [2] **61**, 103). Zur Einwirkung von Formaldehyd auf Benzidin vgl.: Durand, Huguenin & Co., D.R.P. 68920; *Frdl.* III, 28; Schiff, *B.* **25**, 1936. Verwendung der Condensationsproducte aus Formaldehyd und Benzidin zur Darstellung von Polyazofarbstoffen: D., H. & Co., D.R.P. 71377, 73123; *Frdl.* III, 722, 723. Verwendung von Benzidin zur Darstellung von indulinartigen Farbstoffen: Hirsch, D.R.P. 60748; *Frdl.* III, 317; Dehnst, D.R.P. 66886; *Frdl.* III, 318; Gassmann, Ruch & Co., D.R.P. 97212; *C.* **1898** II, 568. Patent-Literatur der Disazofarbstoffe, welche aus diazotirtem Benzidin bezw. dessen Homologen erhalten wurden vgl. *Frdl.* I, 465—481, 483—488; II, 349—354, 356—369, 371, 375, 378, 380—385, 388—391, 394, 397—400; III, 652—665, 671—711; IV, 846—876, 878—979; V, 561 ff.; VI, 944 ff. Bildung von Azofarbstoffen des Typus $Na.SO_3.N:N.C_6H_4.C_6H_4.N:N.x$ durch Behandlung der aus 1 Mol.-Gew. Tetrazodiphenyl und 1 Mol.-Gew. Salicylsäure, Naphtionsäure u. s. w. entstehenden „Zwischenproducte" mit SO_2: Lange, D.R.P. 68953; *Frdl.* III, 706. Verwendung von Benzidin zur titrimetrischen Bestimmung der Schwefelsäure: Müller, *B.* **35**, 1587.

*Salze: *Sulfat. Wandelt sich bei 220° in ein Gemisch von Benzidin-Mono- und -Disulfon-Säure (S. 644) um (Bayer & Co., D.R.P. 44779; *Frdl.* II, 405). — Monophosphat $C_{12}H_{12}N_2.H_3PO_4$. Blättchen (Raikow, Schtarbanow, *Ch. Z.* **25**, 280). — Diphosphat $C_{12}H_{12}N_2.2H_3PO_4$. Säulen. Zersetzt sich mit siedendem Wasser zu Benzidinmonophosphat und freier H_3PO_4 (R., Sch.). — Benzolthiosulfonat $C_{12}H_{12}N_2(C_6H_6O_2S_2)_2$. Krystalle (Tröger, Linde, *Ar.* **239**, 142). — Basisches Benzidinsalz der p-Jodbenzolthiosulfonsäure $C_{12}H_{12}N_2.C_6H_5O_2JS_2$. Farblose Krystallchen aus Wasser. Schmelzp.: 204° bis 206° (Tr., Hurdelbrink, *J. pr.* [2] **65**, 85). — p-Toluolthiosulfonat $C_{12}H_{12}N_2.C_7H_8O_2S_2$. Blätter (Tr., L.). — α-Naphtalinthiosulfonat $C_{12}H_{12}N_2(C_{10}H_8O_2S_2)_2$. Krystalle (Tr., L.). — β-Naphtalinthiosulfonat $C_{12}H_{12}N_2(C_{10}H_8O_2S_2)_2$. Kryställchen (Tr., L.). — Benzidinsalz der 2,4-Dinitrostilbendisulfonsäure $C_{12}H_{12}N_2.C_{14}H_{10}O_{10}N_2S_2$. Hellgelbe Nadeln aus Wasser, die bei 280° noch nicht schmelzen (Escales, *B.* **35**, 4149). — Dipikrat $C_{12}H_{12}N_2.2C_6H_3O_7N_3$. Gelblichgrüne Krystalle (aus absolutem Alkohol). Wird beim Stehen mit verdünntem Alkohol zerlegt. Zersetzt sich gegen 190°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (G. Schultz, Flachsländer, *J. pr.* [2] **66**, 166).

Verbindung von Benzidin mit Silbernitrat $C_{12}H_{12}N_2.AgNO_3$. Durch Einwirkung von alkoholischer $AgNO_3$-Lösung auf eine alkoholische Benzidinlösung. Anfangs weisser, allmählich sich färbender Niederschlag (Vaubel, *Ch. Z.* **25**, 739).

Verbindung von Benzidin mit Acetessigester $C_{30}H_{34}O_3N_4 = 2C_{12}H_{12}N_2 + C_6H_{10}O_3$. *B.* Aus den Componenten bei 100° (Heiduschka, *M.* **19**, 691). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 128°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Aether, schwer in Wasser. $FeCl_3$ färbt intensiv grün. Säuren spalten wieder in die Componenten.

*Cyanid, Cyanbenzidin $C_{26}H_{24}N_6 = H_2N.C_6H_4.C_6H_4.NH.C(:NH)—_2$ (*S. 961, Z. 32 v. o.*). *B.* Aus Benzidin und Cyan in Alkohol (Meyer, *J. pr.* [2] **61**, 469). — Dunkelrothe amorphe Masse. Nur in Eisessig, Pyridin und Anilin leicht löslich. Die rothen

Salze sind sehr unbeständig. Siedende Natronlauge spaltet langsam; unter den Producten fand sich die Verbindung $C_{14}H_{12}N_4$ (s. u.). — $(C_{28}H_{24}N_8)H_2PtCl_6$. Amorphe Fällung aus der alkoholischen Lösung der Base.

Verbindung $C_{14}H_{12}N_4$. *B.* Aus „Cyanbenzidin" (s. o.) in sehr geringer Menge durch siedende Natronlauge (Me., *J. pr.* [2] **61**, 471). — Farblose Krystalle aus Toluol. Schmelzpunkt: 200°.

***Dichlorbenzidin** $C_{12}H_{10}N_2Cl_2 = H_2N.C_6H_3Cl.C_6H_3Cl.NH_2$ (*S. 961*). b) *p-Derivat (*S. 961*). *Die im Hptw. angeführte Verbindung aus p-Dichlorazobenzol ist jedenfalls kein Benzidinderivat, wahrscheinlich vielmehr 2-Amino-5,4'-Dichlordiphenylamin* (vgl. S. 362) *in unreinem Zustande gew.*

c) 3,3'-Dichlorbenzidin. *B.* Diacetylbenzidin (S. 642) wird in saurer Lösung mittels Chlorkalks oder anderer Hypochlorite chlorirt und das entstehende chlorirte Diacetylderivat durch Kochen mit Salzsäure verseift (Levinstein, D.R.P. 94410, 97101; *C.* **1898** I, 295; II, 522). Man reducirt o-Nitrochlorbenzol in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Natronlauge zur Hydrazoverbindung und behandelt diese mit heisser conc. Salzsäure (P. Cohn, *B.* **33**, 3551). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 132—133°. Fast unlöslich in Wasser. Ergiebt beim Diazotiren und Kochen eine Verbindung $C_{24}H_{12}O_3Cl_4$ (s. u.). Diazotirt man in conc. wässeriger Lösung und versetzt mit conc. Schwefelsäure, so erhält man 4,4'-Dioxy-3,3'-Dichlorbiphenyl (Cain, *Soc.* **83**, 690). — $C_{12}H_{10}N_2Cl_2.2HCl$. Nädelchen. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Sulfat, Nitrat und Oxalat sind sehr wenig löslich in siedendem Wasser.

Verbindung $C_{24}H_{12}O_3Cl_4 = O{:}C_6H_3Cl{:}C_6H_3Cl{:}O{:}C_6H_3Cl{:}C_6H_3Cl{:}O$? *B.* Man diazotirt 3,3'-Dichlorbenzidin (s. o.) und zersetzt durch Erhitzen oder durch Eintragen in siedende verdünnte Schwefelsäure (C., *Soc.* **83**, 690). — Rothbraunes, amorphes unschmelzbares Pulver. Unlöslich in Säuren, Alkalien und den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Wird durch die gebräuchlichen reducirenden Agentien nicht angegriffen. HJ und Essigsäureanhydrid liefern heller gefärbte Additionsproducte, welche durch Alkalien wieder zersetzt werden. Das Additionsproduct mit Essigsäureanhydrid hat die Zusammensetzung $C_{24}H_{12}O_3Cl_4 + C_4H_6O_3$.

***Dibrombenzidin** $C_{12}H_{10}N_2Br_2 = H_2N.C_6H_3Br.C_6H_3Br.NH_2$ (*S. 961*). b) *p-Derivat (*S. 961*). *Die im Hptw. angeführte Verbindung ist wahrscheinlich Dibrom-o-Aminodiphenylamin* $Br\text{-}C_6H_3(NH_2)\text{-}NH\text{-}C_6H_4\text{-}Br$, *das* *„Azodibrombenzidin" (*S. 961, Z. 2 v. u.*) *wahrscheinlich das entsprechende Azimid.*

c) 3,3'-Dibrombenzidin. *B.* Durch Bromirung von Diacetylbenzidin (S. 642) und Verseifung des entstehenden bromirten Acetylproducts (Levinstein, Chem. Works, D.R.P. 97101; *C.* **1898** II, 522). Schmelzp.: 103—104°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol. Färbt sich an der Luft stark dunkel. Die salzsauren und schwefelsauren Salze sind gelbe krystallinische Pulver. Leicht löslich in heissem Wasser.

***2-Nitrobenzidin** $C_{12}H_{11}O_2N_3 = H_2N\text{-}C_6H_3(NO_2)\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2$ (*S. 962*). Verwendung zur Darstellung von Disazofarbstoffen: Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 72867; *Frdl.* **III**, 643; D.R.P. 77160; *Frdl.* **IV**, 709; Kalle & Co., D.R.P. 87484, 92311; *Frdl.* **IV**, 710, 711.

***Dinitrobenzidin** $C_{12}H_{10}O_4N_4 = H_2N.C_6H_3(NO_2).C_6H_3(NO_2).NH_2$ (*S. 962*). b) *2,2'-Dinitrobenzidin (*S. 962*). Verwendung zur Darstellung von schwarzen Schwefelfarbstoffen: Epstein, D.R.P. 125699; *C.* **1901** II, 1030.

***Tetramethylbenzidin** $C_{16}H_{20}N_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.C_6H_4.N(CH_3)_2$ (*S. 962—963*). *B.* Durch Erhitzen von Benzidinchlorhydrat (Hptw. Bd. IV, S. 961) mit Methylalkohol auf 180—190° und Einwirkung von NH_3 auf das Reactionsproduct bei 180—185° (Pinnow, *B.* **32**, 1403, 1406). Durch elektrolytische Oxydation von Dimethylanilin in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart einer geringen Menge Chromsäure (Löb, *Z. El. Ch.* **7**, 603). Aus Dimethylanilin durch Erhitzen mit Schwefelsäure bei Gegenwart von Terpentinöl, Nitroverbindungen u. s. w., Quecksilber oder dessen Salzen (Rosenthal, D.R.P. 127179, 127180; *C.* **1902** I, 381). In geringer Menge bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethylanilinoxyd, neben anderen Producten (Bamberger, Tschirner, *B.* **32**, 1888). — Nadeln (aus Aceton + Methylalkohol oder Benzol-Ligroin). Schmelzp.: 198,5° (B., T.). Sehr wenig löslich in Methyl- und Aethylalkohol, schwer in siedendem Ligroin, leicht in heissem Benzol. Nitrit färbt die salzsaure Lösung gelbroth, und auf Zusatz von NaOH fallen

Inhaltsverzeichniss der sechsundfünfzigsten Lieferung,

entsprechend Bd. IV, S. 863—962 des Hauptwerkes.

☞ **Berücksichtigung der Litteratur für den IV. Ergänzungsband.**
Schlusstermin für die vollständige Berücksichtigung der Litteratur: **1. Juli 1903.**
Eine weitere Berücksichtigung der Litteratur während des Druckes findet nicht statt.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

ERGÄNZUNGSBÄNDE

ZUR DRITTEN AUFLAGE DES

HANDBUCHS

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

F. BEILSTEIN.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT,

REDIGIRT VON

PAUL JACOBSON.

SIEBENUNDFÜNFZIGSTE LIEFERUNG

(ERGÄNZUNGSBAND **IV**, LIEFERUNG 11).

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

COMMISSIONSVERLAG VON LEOPOLD VOSS IN HAMBURG.

1905.

Benachrichtigung! Die P. T. Abonnenten, welche die Ergänzungsbände als Mitglieder der Deutschen chemischen Gesellschaft beziehen, wollen gefl. bei **Adressen-Veränderungen** über ihre neue Adresse der **Verlagsbuchhandlung Leopold Voss** (Hamburg, Hohe Bleichen 34) genaue Mittheilung machen. Nur hierdurch können Unregelmässigkeiten in der Zustellung der Lieferungen vermieden werden.

Reclamationen beliebe man an die **Geschäftsstelle der Deutschen chemischen Gesellschaft** (Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4) zu richten.

Verzeichniss der vorkommenden Abkürzungen.

1. Abkürzungen der Litteratur-Quellen.

A. = LIEBIG's Annalen der Chemie.
A. ch. = Annales de chimie et de physique.
Am. = American chemical Journal.
Am. Soc. = Journal of the american chem. Society.
A. Pth. = Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie.
Ar. = Archiv der Pharmacie.
B. = Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
B. Ph. P. = Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie.
Bl. = Bulletin de la société chimique de Paris.
C. = Chemisches Centralblatt.
C. r. = Comptes rendus de l'Académie des sciences.
Ch. I. = Chemische Industrie.
Ch. Z. = Chemiker Zeitung.
Chem. N. = Chemical News.
D. = DINGLER's polytechnisches Journal.
D.R.P. = Patentschrift des Deutschen Reiches.
El. Ch. Z. = Elektrochemische Zeitschrift.
Fr. = (FRESENIUS') Zeitschrift für analytische Chemie.
Frdl. = FRIEDLAENDER's Fortschritte der Theerfarbenfabrikation (Berlin, Springer).
G. = Gazzetta chimica italiana.
H. = (HOPPE-SEYLER's) Zeitschrift für physiologische Chemie.
J. = Jahresbericht der Chemie.
J. pr. = Journal für praktische Chemie.
J. Th. = Jahresbericht der Thierchemie.
L. V. St. = Landwirthschaftliche Versuchsstationen.
M. = Monatshefte für Chemie.
P. C. H. = Pharmaceutische Centralhalle.
P. Ch. S. = Proceedings of the chemical Society.
Ph. Ch. = Zeitschrift für physikalische Chemie.
R. = Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
R. A. L. = Atti della reale Accademia dei Lincei (Rendiconti).
Soc. = Journal of the chemical society of London.
W. = WIEDEMANN's Annalen der Physik.
Z. = Zeitschrift für Chemie.
Z. a. Ch. = Zeitschrift für anorganische Chemie.
Z. Ang. = Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. B. = Zeitschrift für Biologie.
Z. El. Ch. = Zeitschrift für Elektrochemie.
Z. Kr. = Zeitschrift für Krystallographie.
Ж. = Journal der russischen chemischen Gesellschaft.

2. Fernere Abkürzungen.

a. = unsymmetrisch.
B. = Bildung.
conc. = concentrirt.
corr. = corrigirt.
D. = Dichte.
D^{16} = Dichte bei 16°.
D^{16}_{4} = Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser v. 4°.
Darst. = Darstellung.
Hptw. = Hauptwerk (3. Aufl. v. BEILSTEIN's Handb. der organ. Chemie).
i. D. = im Dampf.
K = Elektrolytische Dissociationsconstante.
Kp = Siedepunkt.
Kp_{740} = Siedepunkt unter einem Drucke von 740 mm.
n (in Verbindung mit Namen) = normal.
n (in Verbindung mit Zahlen) = Brechungscoefficient.
% = Procent.
%*ig* = procentig
rac. = racemisch.
s = symmetrisch.
s. o. = siehe oben.
s. u. = siehe unten.
Schmelzp. = Schmelzpunkt.
Spl. = Supplement (Ergänzungsband).
V. = Vorkommen.
v. = benachbart.
verd. = verdünnt.
m = meta.
o = ortho.
p = para.

Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk

(BEILSTEIN's Handbuch der organischen Chemie. III. Auflage.)

1. Ein „*Stern*" * vor dem Namen der Verbindung (im Ergänzungsband) bedeutet, dass die Verbindung schon im Hauptwerk an der entsprechenden Stelle beschrieben ist.

2. Die in *Klammern gesetzten, cursiv gedruckten Zahlen* hinter den mit * bezeichneten Verbindungen im Ergänzungsbande geben die Seite an, auf welcher die gleiche Verbindung im entsprechenden Bande des Hauptwerks zu finden ist.

3. Findet man im Texte eine *geschweifte Klammer:* {...}, so bedeutet dies, dass die an die Klammer sich unmittelbar anschliessenden Angaben nur Ergänzungen zu denjenigen Sätzen des Hauptwerkes sind, welche durch die innerhalb der Klammer aufgeführten Stichworte bezeichnet sind.

4. In den *Seitenüberschriften* findet man in fetter Cursivschrift innerhalb geschweifter Klammern diejenigen Seiten des Hauptwerkes angegeben, zu welchen die auf der betreffenden Seite des Ergänzungsbandes befindlichen Ergänzungen gehören.

5. *Berichtigungen zum Hauptwerk* sind in Cursiv-Schrift gesetzt.

grüne, sehr bald braungelbe Flocken aus. $FeCl_3$ färbt die salzsaure Lösung orangeroth, die Acetonlösung grün.

Dinitrotetramethylbenzidin $C_{16}H_{18}O_4N_4 = C_{16}H_{16}(NO_2)_2N_2$. *B.* Aus Tetramethylbenzidin (s. o.) durch Nitrirung (EPSTEIN, D.R.P. 126165; *C.* **1901** II, 1375). — Rothe Krystalle. Schmelzp.: 231°. Bei der Schwefel-Schwefelalkalischmelze entsteht ein brauner, substantiver Baumwollfarbstoff. Weitere Nitrirung u. s. w.: E., D.R.P. 131874; *C.* **1902** II, 172.

***s*-Diäthylbenzidin** $C_{16}H_{20}N_2 = C_2H_5.NH.C_6H_4.C_6H_4.NH.C_2H_5$ (*S.* 963). *B.* Durch mehrtägige Einwirkung von Zinkäthyl in Aether auf ätherfeuchtes Benzoldiazoniumchlorid bei —15—18°, Extraction der von den ausgeschiedenen Krystallen abgetrennten Lösung mit 2%iger Salzsäure, Alkalisiren und Ausäthern der salzsauren Schicht (B., TSCHWINSKY, *B.* **35**, 4182). Durch Einwirkung von C_2H_5J und Alkohol auf Benzidin bei 100° (B., Ts., *B.* **35**, 4190). — Farblose Tafeln oder Nadeln aus Alkohol. Schmilzt bei *115,5—116°* zu einer trüben, bei 120,5° sich klärenden Flüssigkeit. Leicht löslich in Benzol, siedendem Alkohol und Aether, sehr wenig in kaltem Ligroïn. Giebt in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ eine grüne, beim Erwärmen gelbbraun werdende Färbung, in essigsaurer Lösung mit CrO_3 eine intensiv grüne, beim Kochen rothbraune Lösung. Giebt in salzsaurer Lösung mit Chlorwasser eine intensiv gelbe bis bordeauxrothe Färbung. Spaltet durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 250—260° C_2H_5Cl ab unter Bildung von Benzidin.

Dinitrosamin $C_{16}H_{18}O_2N_4 = [.C_6H_4.N(NO).C_2H_5]_2$. *B.* Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf die Lösung der Base (s. o.) in der fünffachen Menge verdünnter Salzsäure (B., Ts., *B.* **35**, 4184). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 162,5—163,5°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig, schwer in siedendem Ligroïn.

Dinitrotetraäthylbenzidin $C_{20}H_{26}O_4N_4 = C_{20}H_{24}(NO_2)_2N_2$. *B.* Aus Tetraäthylbenzidin (Hptw. Bd. IV, S. 963) durch Nitrirung (E., D.R.P. 126165; *C.* **1901** II, 1375). — Rothe Nädelchen. Schmelzp.: 114°.

Aminosulfophenyl-Benzidin $C_{18}H_{17}O_3N_3S = NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH.C_6H_3(SO_3H)(NH_2)$. Bildung und Verwendung für Azofarbstoffe: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 97105; *Frdl.* **IV**, 982.

S. 963, Z. 9 v. u. statt: „H_2SO_4" lies: „$2H_2SO_4$".

Bis-p-aminobenzyl-Benzidin $C_{26}H_{26}N_4 = (NH_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4—)_2$. *B.* Bei der Reduction des aus Benzidin und p-Nitrobenzylchlorid entstehenden Bisnitrobenzylbenzidins mit Sn + HCl (DAHL & Co, D.R.P. 50783, 53282; *Frdl.* II, 463, 465). — Amorph. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — Chlorhydrat und Sulfat sind in Wasser leicht löslich.

α-Naphtylbenzidin $C_{22}H_{18}N_2 = H_2N.C_6H_4.C_6H_4.NH.C_{10}H_7$. *B.* Aus Benzidin und α-Naphtol bei 250—310° im indifferenten Gasstrom (MERZ, STRASSER, *J. pr.* [2] **60**, 159). — Prismen (aus siedendem Benzol). Schmelzp.: 154—155°. Kp_{2-3}: 300—305°; Kp_{11-12}: 355—360°; Kp_{17-22}: 380—390°; Kp_{755}: 500—505° (unter geringer Zersetzung). Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, leicht in siedendem Benzol. Die verdünnte Lösung in conc. Schwefelsäure färbt sich mit $NaNO_2$ grün, dann dunkelgrau, mit KNO_3 rothbraun. Die Salze sind in Wasser so gut wie unlöslich und werden davon in der Hitze dissociirt. — $C_{22}H_{18}N_2.HCl$. Weisse Masse. Schwer löslich in Alkohol. — $(C_{22}H_{18}N_2)_2H_2SO_4$. Weisse Bröckchen.

Di-α-naphtylbenzidin $C_{32}H_{24}N_2 = C_{10}H_7.NH.C_6H_4.C_6H_4.NH.C_{10}H_7$. *B.* Aus Benzidin mit 2½—5 Mol.-Gew. α-Naphtol im indifferenten Gasstrome bei 230—330° (M., St., *J. pr.* [2] **60**, 165). — Blättchen aus Anilin. Schmelzp.: 244,5—245°. Kp_{3-12}: 365—366°. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol und Aether, schwer in Benzol, leicht in heissem Anilin und Nitrobenzol. Sehr schwach basisch. Die Lösung in conc. Schwefelsäure giebt mit $NaNO_2$ und KNO_3 grüne Färbungen. Reagirt mit Tetramethyldiaminobenzophenon in Gegenwart von $POCl_3$ unter Bildung einer blauen Verbindung (M., St., *J. pr.* [2] **61**, 107).

β-Naphtylbenzidin $C_{22}H_{18}N_2 = H_2N.C_6H_4.C_6H_4.NH.C_{10}H_7$. Durchsichtige, farblose, rhombische Täfelchen aus Benzol. Schmelzp.: 150—151°. Kp_{9-22}: 300—310°; Kp_{12-13}: 370—373°; Kp_{745}: 504—510° (unter theilweiser Zersetzung). Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol und Aether, leicht in siedendem Benzol. Die Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch $NaNO_2$ grün, dann schwarz, dann braun, durch KNO_3 rothbraun (M., St., *J. pr.* [2] **60**, 178). — $C_{22}H_{18}N_2.HCl$. Nädelchen aus HCl-Alkohol. Wird durch Wasser dissociirt. — $(C_{22}H_{18}N_2)_2H_2SO_4$. Kreideweisses Pulver.

Di-β-Naphtylbenzidin $C_{32}H_{24}N_2 = C_{10}H_7.NH.C_{12}H_8.NH.C_{10}H_7$. Blättchen (aus Benzol oder Anilin). Schmelzp.: 238,5—239°. $Kp_{2-3,5}$: 375—376°. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer löslich in Benzol, leicht in siedendem Anilin. Die Lösung in H_2SO_4 wird durch $NaNO_2$ stahl- bis intensivblau, durch KNO_3 intensivblau

[illegible]

[illegible] Monoacetessigsäurederivat des Benzidins [illegible] Krystalle. [illegible] Aether. [illegible] Zersetzt sich gegen [illegible]. $FeCl_3$ färbt [illegible] Salze. [illegible] HCl. [illegible] Alkohol. [illegible] Fast unlöslich in Wasser.

Bisacetessigsäurederivat des Benzidins $C_{20}H_{20}O_4N_2$ = $C_{12}H_8(NH.CO.CH_2.CO.CH_3)_2$. *B.* Benzidin [illegible] wird im Paraffinbade mit Acetessigester [illegible] auf 110—120° erwärmt (*H., M.* 19, [illegible]). — Nadeln. Schmelzp.: [illegible] unter Zersetzung. $FeCl_3$ färbt [illegible] Alkohol violett. Einwirkung von Phenylhydrazin führt zu einem [illegible] Monohydrazon [illegible]; Hydroxylamin dagegen spaltet unter Rückbildung von Benzidin. — [illegible] Kleine Nadeln.

Dibromderivat [illegible] Br_2. *B.* Durch Bromiren des Benzidinbisacetessigsäurederivats [illegible] (*H., M.* 19, [illegible]). — Nädelchen, bei [illegible]° sich zersetzend.

Phenylhydrazon des Bisacetessigsäurederivats [illegible] = [illegible] $CH_3.CO.CH_2$ [illegible] $NH.CO.CH_2.CO.CH_3$. Körnige farblose Krystalle. Sehr wenig löslich in [illegible] (*H., M.* 19, [illegible]).

Diäthylderivat des Bisacetessigsäurederivats [illegible] = [illegible]. *B.* Beim Erhitzen der alkoholischen Lösung der Natriumverbindung des Bisacetessig-

säurederivats (S. 642) mit etwas überschüssigem C_2H_5J im Einschmelzrohre auf 100° (H., *M.* **19**, 697). — Nädelchen. Schmilzt über 300° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in Solventien. $FeCl_3$ färbt violett.

Benzidinoxamidsäure $C_{14}H_{12}O_3N_2 = NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH.CO.CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Benzidin mit Oxalsäure in wässeriger Lösung am Rückflusskühler (BAYER & Co., D.R.P. 95060; *C.* **1898** I, 541). — Unlöslich in kaltem und heissem Wasser. Liefert eine rein gelb gefärbte, in Wasser fast unlösliche Diazoverbindung, die mit Naphtol(1)-Sulfonsäure(4) einen rothen Farbstoff giebt. — Ammoniumsalz. Weisse glänzende Blättchen. In Wasser verhältnissmässig leicht löslich. — Natriumsalz. Sehr wenig löslich in kaltem und heissem Wasser.

Dibenzidinoktaspartid $C_{32}H_{26}O_{17}N_8.2C_{12}H_{12}N_2$. *B.* Beim Erhitzen von Oktaspartid (Spl. Bd. I, S. 667) und Benzidin auf 160° (SCHIFF, BETTI, *G.* **30** I, 20). — Leicht verharzbarer Körper. Giebt die Biuretreaction.

Tribenzidinoktaspartid $C_{32}H_{26}O_{17}N_8.3C_{12}H_{12}N_2$ (SCH., B., *G.* **30** I, 21).

Pentabenzidinoktaspartid $C_{32}H_{26}O_{17}N_8.5C_{12}H_{12}N_2$ (SCH., B., *G.* **30** I, 22).

Bis-p-Toluolsulfonsäurederivat des 2-Nitro-4,4'-Diaminobiphenyls $C_{26}H_{23}O_6N_3S_2 = C_7H_7.SO_2.NH.C_6H_4.C_6H_3(NO_2).NH.SO_2.C_7H_7$. *B.* Aus 2-Nitrobenzidin (S. 640) und p-Toluolsulfochlorid (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 135016; *C.* **1902** II, 1165). — Schmelzp.: 164°.

Benzoylbenzidin $C_{19}H_{16}ON_2 = NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Benzidin mit Benzoylchlorid in Toluollösung (Soc. St. Denis, D.R.P. 60332; *Frdl.* III, 24). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 203—205°. Schwer löslich in Alkohol, Benzin und CS_2, unlöslich in Wasser und Aether. Verwendung für Azofarbstoffe: Soc. St. Denis, D.R.P. 65080; *Frdl.* III, 732.

***Dibenzoylbenzidin** $C_{26}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$ (*S. 966*). Abgeschrägte Prismen (aus siedendem Phenol). Schmelzp.: 352°. Sehr wenig löslich (BIEHRINGER, BUSCH, *B.* **35**, 1969).

Dibenzoylderivat des 3,3'-Dichlorbenzidins (vgl. S. 640) $C_{26}H_{18}O_2N_2Cl_2 = C_{12}H_6Cl_2(NH.CO.C_6H_5)_2$. Nadeln aus Xylol. Schmelzp.: 265° (P. COHN, *B.* **33**, 3554).

Dibenzoylderivat des Diäthylbenzidins (vgl. S. 641) $C_{30}H_{28}O_2N_2 = [.C_6H_4.N(CO.C_6H_5)(C_2H_5)]_2$. Prismen. Schmelzp.: 184,5—185,5°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwer in Aether und Ligroin (BAMBERGER, TICHVINSKY, *B.* **35**, 4184).

Monosalicylylbenzidin $C_{19}H_{16}O_2N_2 = H_2N.C_6H_4.C_6H_4.NH.CO.C_6H_4.OH$. *B.* Aus Salol und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Benzidin bei 230° (P. COHN, *J. pr.* [2] **61**, 548). — Schmelzp.: über 250°. Giebt mit $NaNO_2$ eine unlösliche Diazoverbindung, die mit Phenolen leicht zu Farbstoffen kuppelt.

Bis-p-methoxythiobenzoyl-Benzidin $C_{28}H_{24}O_2N_2S_2 = C_{12}H_8(NH.CS.C_6H_4.OCH_3)_2$. *B.* Aus Benzidinsenföl (S. 642), Anisol und $AlCl_3$ (GATTERMANN, *J. pr.* [2] **59**, 598). — Gelbe Nadeln aus Nitrobenzol. Schmelzp.: 302—303°.

Bis-p-äthoxythiobenzoyl-Benzidin $C_{30}H_{28}O_2N_2S_2 = C_{12}H_8(NH.CS.C_6H_4.O.C_2H_5)_2$. Gelbe mikroskopische Nädelchen aus Nitrobenzol. Schmelzp.: ca. 293° (G., *J. pr.* [2] **59**, 593).

Benzidinderivat des Benzoylameisensäurenitrils, Bis-[phenyl-μ-Cyanazomethin]-biphenyl $C_{28}H_{18}N_4 = [C_6H_5.C(CN).N.C_6H_4-]_2$. *B.* Durch Oxydation von Benzidinobisphenylessigsäurenitril (s. u.) mit $KMnO_4$ (SACHS, LEWIN, *B.* **35**, 3349). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 252°.

S. 967, Z. 2 v. o. statt: „B. 258" lies: „A. 258".

Benzidinosäuren. **Benzidinodimalonsäuretetraäthylester** $C_{26}H_{32}O_8N_2 = [.C_6H_4.NH.CH(CO_2.C_2H_5)_2]_2$. *B.* Durch Erhitzen von Brommalonsäurediäthylester (Spl. Bd. I, S. 282) mit Benzidin in wenig Alkohol (BLANK, D.R.P. 95268; vgl. auch MOIR, *P. Ch. S.* Nr. 255). — Röthlich gefärbte Nadeln. Schmelzp.: 137° (B.); 138° (M.). Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in Ligroïn, leicht in Benzol.

Benzidinobisphenylessigsäurenitril $C_{28}H_{22}N_4 = [C_6H_5.CH(CN).NH.C_6H_4]_2$—. *B.* Durch Erhitzen von 2 Mol. Gew. Benzaldehydcyanhydrin (Spl. Bd. II, S. 924) mit 1 Mol.-Gew. Benzidin auf 100° (SACHS, LEWIN, *B.* **35**, 3348). — Gelbe Nädelchen (aus Aceton und Wasser). Schmelzp.: 201—202°.

Benzidino-Bis-p-chlorphenylessigsäurenitril $C_{28}H_{20}N_4Cl_2 = [C_6H_4Cl.CH(CN).NH.C_6H_4-]_2$. *B.* Aus Benzidin und 2 Mol. Gew. p-Chlormandelsäurenitril in siedendem Alkohol (v. WALTHER, RÄTZE, *J. pr.* [2] **65**, 278). — Gelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 287°. In den gebräuchlichen Mitteln fast unlöslich.

[illegible]

2.4-[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible] Lösen in Benzol und Chloroform, [illegible] in Aceton und Petroleumäther.

Verbindung [illegible], aus Benzidin und [illegible] (vgl. Spl. Bd. I, S. [illegible]). [illegible] (Vaniart, [illegible] 10, [illegible]).

°Diphenyldihydroxylamin, 4.4'-Bishydroxylaminobiphenyl $C_{12}H_{12}O_2N_2$ = OH. HN.C_6H_4.C_6H_4.NH.OH (S. [illegible]). Erstarrt nach mehreren Monaten zu blätterigen Krystallen ([illegible], B. 32, [illegible]).

°Benzidinsulfonsäuren $C_{12}H_{12}O_3N_2S$ = $H_2N.C_6H_4.C_6H_3(NH_2).SO_3H$ (S. [illegible]). Oxydation mit [illegible] Bayer & Co., D.R.P. [illegible]; Frdl. IV, 10[illegible].

a) [illegible] (S. [illegible], Z. 23 v. o.) [illegible] ... Benzidinsulfat ... (Griess, Duisberg [illegible] B. & Co., D.R.P. 44779; Frdl. II, [illegible].

°Benzidindisulfonsäuren $C_{12}H_{12}O_6N_2S_2$ (S. [illegible]–969). a) °2.2'-Disulfonsäure

NH_2-[ring]-[ring]-NH_2 (S. 96[illegible]–969). B. Beim Behandeln von Hydrazobenzol-
SO_3H SO_3H

3.3'-Disulfonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1500) mit Salzsäure (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. [illegible]; Frdl. II, 40[illegible]. — Darst. Aus der Lösung von Hydrazobenzol-3.3'-Disulfonsäure durch siedende verdünnte Schwefelsäure (1 : 2) ([illegible], Wohlfahrt, J. pr. [2] 66, 56[illegible]. — Geht beim Schmelzen mit Alkalien in 4.4'-Diaminobiphenylenoxyd (Spl. Bd. II, S. [illegible]) über (Bayer & Co., D.R.P. 45706; Frdl. II, 4[illegible]). Ueber Disazofarbstoffe aus der diazotirten Säure vgl. A.-G. f. A.-F., D.R.P. 43100; Frdl. II, 409.

S. 969, Z. 11 v. o. statt: „$C_{12}H_{14}N_2S_2O_6$" lies: „$C_{12}H_{12}N_2S_2O_6$".

Diacetylbenzidindisulfonsäure $C_{16}H_{16}O_8N_2S_2$ = [$-C_6H_3$(NH.CO.CH$_3$)(SO$_3$H)]$_2$. B. Aus benzidindisulfonsaurem Natrium (Hptw. Bd. IV, S. 969) und siedendem Acetanhydrid (E., W., J. pr. [2] 66, 57[illegible]). — $Na_2.C_{16}H_{14}O_8N_2S_2$ + 1½ C_2H_6O. Weisse Nadeln (aus Alkohol durch Wasser).

b) °β-Benzidindisulfonsäure (S. 969). B. [Bei kurzem Erhitzen .... Benzidin ... Schwefelsäure auf 170° .... (Griess, B. 14, 300]; vgl. D.R.P. 27954; Frdl. I, 495). — [Darst. .... (Griess, Duisberg, B. 22, 2464]. Bayer & Co., D.R.P. 38664, 44779; Frdl. I, 500; II, 40[illegible]. Löst sich in starken Mineralsäuren unter Bildung von Salzen. Ueber Disazofarbstoffe aus der diazotirten Säure vgl. Frdl. I, 497, 501, 502, 503.

°Benzidintrisulfonsäure $C_{12}H_{12}O_9N_2S_3$ = $H_2N.C_6H_3(SO_3H).C_6H_2(NH_2)(SO_3H)_2$ (S. 969). Vgl. D.R.P. 27954; Frdl. I, 495.

***Benzidintetrasulfonsäure** $C_{12}H_{12}O_{12}N_2S_4 = [(HO_3S)_2(H_2N)C_6H_2—]_2$ (*S. 969*). Vgl. D.R.P. 27954; *Frdl.* I, 495.

***Benzidinsulfon** $C_{12}H_{10}O_2N_2S = SO_2<{C_6H_3.NH_2 \atop C_6H_3.NH_2}$ (*S. 969*). {*B.* .... (GRIESS, DUISBERG, *B.* **22**, 2467}; BAYER & Co., D.R.P. 33088; *Frdl.* I, 498). — Ueber Disazofarbstoffe aus diazotirtem Benzidinsulfon vgl. *Frdl.* I, 499.

***Benzidinsulfonmonosulfonsäure** $C_{12}H_{10}O_5N_2S_2 = SO_2<{C_6H_3.NH_2 \atop C_6H_2(NH_2).SO_3H}$ (*S. 969 bis 970*). Vgl. D.R.P. 27954; *Frdl.* I, 495.

***Benzidinsulfondisulfonsäure** $C_{12}H_{10}O_8N_2S_3 = SO_2<{C_6H_2(NH_2).SO_3H \atop C_6H_2(NH_2).SO_3H}$ (*S. 970*). *B.* Beim Erhitzen von Benzidin bezw. dessen Sulfat oder Sulfon mit rauchender Schwefelsäure (40 % Anhydrid) auf 150° (BAYER & Co., D.R.P. 27954, 33088; *Frdl.* I, 495, 499). — Ueber Disazofarbstoffe aus Benzidinsulfondisulfonsäure vgl. B. & Co., D.R.P. 27954; *Frdl.* I, 495; D.R.P. 51497; *Frdl.* II, 408.

Dibrombenzidindisulfonsäure und **Tetrabrombenzidindisulfonsäure** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1501.*

S. 970, Z. 22 v. o. statt: „$AuCl_3$" lies: „$SnCl_4$".

11) ***4,6-Dimethyl-2-Phenylpyrimidin*** $C_6H_5.C<{N.C(CH_3) \atop N:C(CH_3)}>CH$ (*S. 971*). **4,6-Dimethyl-2-p-Oxyphenylpyrimidin** $C_{12}H_{12}ON_2 = HO.C_6H_4.C<{N.C(CH_3) \atop N:C(CH_3)}>CH$. *B.* Durch Kochen seines Methyläthers (s. u.) mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (GABRIEL, COLMAN, *B.* **32**, 1530). — Nädelchen (aus 50%igem Alkohol). Schmelzp.: 178—179°. Giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ 4,6-Dimethylpyrimidincarbonsäure(2) (S. 563).

4,6-Dimethyl-2-p-Methoxyphenylpyrimidin $C_{13}H_{14}ON_2 = CH_3.O.C_6H_4.C<{N.C(CH_3) \atop N:C(CH_3)}>CH$. *B.* Durch Erhitzen der Verbindung von Anisamidin mit Acetylaceton (S. 569) auf 140° (G., C., *B.* **32**, 1529). — Spiesse (aus wenig Alkohol). Schmelzp.: 96—97°.

14) ***Base:***

N, C — CH_3, H_3C, C, CH_2, N, CH_2

(*S. 971*). ***Base** $C_{12}H_{11}N_2Cl$ (*S. 971, Z. 11 v. u.*). *Leitet sich nicht vom Chlor-1,2-Diketopentamethylen, sondern wahrscheinlich vom Dialdehyd: OHC.CCl:CH.CH₂.CHO ab* (DIECKMANN, *B.* **35**, 3205).

15) ***4,4'-Aethylendipyridin*** $N\langle\ \ \rangle.CH_2.CH_2.\langle\ \ \rangle N$. **Citrazinhydrobenzoïn** $C_{12}H_{12}O_6N_2 = \left[N<{C(OH).CH \atop C(OH):CH}>C.CH(OH)—\right]_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 127.*

16) ***2-Aethyl-4-Phenylpyrimidin.*** **6-Oxyderivat** *s. Hptw. Bd. IV, S. 972, Z. 23 v. u.*

17) ***4-Methyl-2-p-Tolylpyrimidin.*** **6-Oxyderivat** *s. Hptw. Bd. IV, S. 972, Z. 17 v. o.*

18) ***4-Methyl-2-Benzylpyridin.*** **Oxyderivate** *s. Hptw. Bd. IV, S. 971, Z. 2 v. u. bis S. 972, Z. 16 v. o.*

19) ***4,5-Dimethyl-2-Phenylpyrimidin*** $C_6H_5.C<{N:C(CH_3) \atop N\cdot\ \ CH}>C.CH_3$. **4,5-Dimethyl-2-Phenyl-6-Oxypyrimidin** *s. Hptw. Bd. IV, S. 972, Z. 18 v. u.*

4,5-Dimethyl-2-m-Nitrophenyl-6-Oxypyrimidin *s. Hptw. Bd. IV, S. 972, Z. 13 v. u.*

4,5-Dimethyl-2-p-Nitrophenyl-6-Oxypyrimidin $C_{12}H_{11}O_3N_3 = NO_2.C_6H_4.C<{N:C(CH_3) \atop N.C(OH)}>C.CH_3$. *B.* Aus Methylacetessigester (Spl. Bd. I, S. 242) und p-Nitrobenzenylamidin (S. 565) (RAPPEPORT, *B.* **34**, 1985). — Nadeln aus Essigsäure. Schmilzt noch nicht bei 305°. Schwer löslich, ausser in Alkalien und Säuren.

4,5-Dimethyl-2-p-Aethoxyphenyl-6-Oxypyrimidin *s. Hptw. Bd. IV, S. 972, Z. 10 v. u.*

5. *Basen $C_{13}H_{14}N_2$ (*S. 972—977*).

S. 972, Z. 5 v. u. die Structurformel muss lauten: $C_6H_4(NH_2)\cdot CH(NH_2)\cdot C_6H_5$

5) ***4,4'-Diaminodiphenylmethan*** $CH_2(C_6H_4.NH_2)_2$ (*S. 973—975*). {*B.* .... EBERHARDT, WELTER, *B.* **27**, 1810}; Höchster Farbw., D.R.P. 53937, 55565; *Frdl.* **II**, 53, 54; *Frdl.* **III**, 68). Durch Condensation von p-Aminobenzylalkohol (Spl. Bd. II, S. 645) mit salzsaurem Anilin in wässeriger Lösung bei 80° (KALLE & Co., D.R.P. 96762; *C.* **1898** II, 158). Durch Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Anhydro-p-Aminobenzylalkohol (Spl. Bd. II, S. 646) (K. & Co., D.R.P. 83544; *Frdl.* **IV**, 52). Durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf p-Aminobenzylanilin (S. 410) (Höchster Farbw., D.R.P. 87934; *Frdl.* **IV**, 66). Aus 4,4'-Diaminodiphenylmethandicarbonsäure(3,3') beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200° (HELLER, FIESSELMANN, *A.* **324**, 136). — Reinigung des technischen Rohproducts: durch fractionirte Fällung des Chlorhydrats und Destillation im Vacuum, auch durch die Dibenzylidenverbindung (vgl. unten) (SCHNITZSPAHN, TRITT, *J. pr.* [2] **65**, 316). — Schmelzp.: 87° (SCH., T.); 93° (K. & Co.); 88° (H. F.). Ist bei 24 mm Druck destillirbar. Giebt beim Verschmelzen mit Schwefel eine diazotirbare Schwefelbase (THACSS, D.R.P. 80223; *Frdl.* **IV**, 825). Liefert mit Benzaldehyd eine Dibenzylidenverbindung vom Schmelzp.: 130° (Blättchen). Durch gemeinsame Oxydation des Diaminodiphenylmethans mit Indaminen entstehen safraninähnliche Farbstoffe („Safrosaniline") (Höchster Farbw., D.R.P. 89001; *Frdl.* **IV**, 409). Verwendung für Azofarbstoffe: BEYER & KEGEL, D.R.P. 67649; *Frdl.* **III**, 800.

2-Nitro-4,4'-Diaminodiphenylmethan $C_{13}H_{13}O_2N_3 = H_2N.C_6H_3(NO_2).C_6H_4.NH_2$. *B.* Aus 4,4'-Diaminodiphenylmethan durch Nitrirung (EPSTEIN, D.R.P. 139989; *C.* **1903** I, 798). — Schwefelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 100—101°.

***Dinitro-4,4'-Diaminodiphenylmethan** $C_{13}H_{12}O_4N_4 = H_2N.C_6H_3(NO_2).C_6H_3(NO_2).NH_2$ (*S. 973*). a) *2,2'-Dinitro-4,4'-Diaminodiphenylmethan $H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH_2$ (*im Hptw. S. 973, Z. 16 v. u. fälschlich als 3,3'(o)-Dinitroderivat bezeichnet*). *B.* Man löst 50 g 4,4'-Diaminodiphenylmethan in 1000 g conc. Schwefelsäure und rührt in die stark gekühlte Lösung ein Gemisch von 32 g absoluter Salpetersäure und 100 g H_2SO_4; nach $^1/_4$ Stunde wird auf Eis gegossen und mit Soda neutralisirt (SCHNITZSPAHN, *J. pr.* [2] **65**, 317). — Hellorangefarbene goldglänzende Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 205°. Leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in Aether. Durch Entamidirung entsteht 2,2'-Dinitrodiphenylmethan. — Die Salze werden durch Wasser dissociirt. — $C_{13}H_{12}O_4N_4.2HCl + 2^1/_2H_2O$. Blassgelbe Nadeln. — Sulfat. Weisse Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und verdünnter Schwefelsäure.

b) *3,3'-Dinitro-4,4'-Diaminodiphenylmethan $H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH_2$ (*im Hptw. Bd. IV, S. 973, Z. 13 v. u. als 2,2'-(m)-Dinitroderivat aufgeführt*). *B.* Durch Erwärmen von Methylen-Bis-o-nitranilin (Spl. Bd. II, S. 233, Z. 14 v. u.) bezw. Anhydro-m-Nitro-p-Aminobenzylalkohol (Spl. Bd. II, S. 647) + o-Nitranilin (Spl. Bd. II, S. 142) mit conc. Salzsäure (J. MEYER, ROHMER, *B.* **33**, 255). — Rothe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 228—230°. Unlöslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, ziemlich schwer löslich in heissem Eisessig, ziemlich löslich in heissem Nitrobenzol, unlöslich in 20%iger Salzsäure. Durch Entamidirung entsteht 3,3'-Dinitrodiphenylmethan (Spl. Bd. II, S. 111).

Dimethyldiaminodiphenylmethan $C_{15}H_{18}N_2$. a) Symmetrisches $CH_2(C_6H_4.NH.CH_3)_2$. *B.* Durch Einwirkung von Formaldehyd auf Methylanilin (Spl. Bd. II, S. 145) und dessen Chlorhydrat bei 100—120° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 68011; *Frdl.* **III**, 91). — Tafeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 56—57°.

b) Unsymmetrisches $(CH_3)_2N.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch Digeriren von Anhydro-p-Aminobenzylalkohol (Spl. Bd. II, S. 646) mit Dimethylanilin (Spl. Bd. II, S. 148) in salzsaurer Lösung bei Wasserbadtemperatur (KALLE & Co., D.R.P. 96762; *C.* **1898** II, 158). 41 g p-Dimethylaminobenzyl-p-Toluidin (S. 410), 15,5 g Anilin, 50 g conc. Salzsäure und 300 g Wasser werden einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt (Höchster Farbw., D.R.P. 107718; *C.* **1900** I, 1110; P. COHN, A. FISCHER, *B.* **33**, 2590). Aus p-Aminobenzylanilin (S. 410) und Dimethylanilin durch Erwärmen mit wässeriger Salzsäure (H. F.,

D.R.P. 107718; *C.* **1900** I, 1110). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 90—91° (P. C., A. F.); 93° (K. & Co.); 34° (H. F.). Leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroïn.

***Tetramethyldiaminodiphenylmethan** $C_{17}H_{22}N_2 = CH_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (*S. 974*). *B.* Durch Einwirkung von Knallquecksilber auf Dimethylanilin bei 160—170°, neben anderen Verbindungen (SCHOLL, BERTSCH, *B.* **34**, 2036). Durch Einwirkung von Essigsäurechlormethylester auf Dimethylanilin bei 110—120° in Gegenwart von $ZnCl_2$ (CEKSI, *C.* **1900** I, 594). Aus CS_2, Dimethylanilin und $ZnCl_2$ bei 130—140°, neben Tetramethylthioanilin (WEINMANN, *C.* **1898** I, 1029). Aus p-Dimethylaminobenzyl-p-Toluidin und Dimethylanilin durch Erwärmen mit wässeriger Salzsäure (H. F., D.R.P. 107718; *C.* **1900** I, 1110). Entsteht neben anderen Verbindungen bei der Zersetzung des Dimethylanilinoxyd-Chlorhydrats durch Erwärmen (BAMBERGER, LEYDEN, *B.* **34**, 19). — *Darst.* Durch mehrstündiges Erwärmen von 16 Thln. Dimethylanilin, 6 Thln. 40%iger Formaldehydlösung und 20 Thln. 25%iger Salzsäure (P. C., *Ch. Z.* **24**, 564). — Giebt bei der elektrolytischen Oxydation Tetramethyldiaminobenzhydrol (ESCHERICH, MOEST, D.R.P. 133896; *C.* **1902** II, 834). Die alkoholische Lösung wird von Ozon violett, von NO_2 strohgelb, von Chlor und Brom tiefblau gefärbt (ARNOLD, MENTZEL, *B.* **35**, 1329). Ueber Verwendung des Tetramethyldiaminodiphenylmethans als Reagens auf Ozon vgl.: A., M., *B.* **35**, 2902. Tetramethyldiaminodiphenylmethan liefert mit Schwefelsesquioxyd in rauchender Schwefelsäure Thiopyronin (Spl. Bd. III, S. 597) (GEIGY & Co., D.R.P. 65739; *Frdl.* **III**, 97; BIEHRINGER, TOPALOFF, *J. pr.* [2] **65**, 500). Beim Erhitzen mit Benzylchlorid auf 170—175° lassen sich die Methylgruppen successive durch Benzylreste ersetzen (Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 68065; *Frdl.* **III**, 83). Condensation mit Oxazinen: BAYER & Co., D.R.P. 81516; *Frdl.* **IV**, 218. — Dinitrophenolat $C_{17}H_{22}N_2.C_6H_3(NO_2)_2^{2,4}(OH)^1$. Bräunlichschwarze Krystalle. Schmelzp.: 72° (LEMOULT, *C. r.* **135**, 346). — Pikrat $C_{17}H_{22}N_2.C_6H_3O_7N_3$. Strohgelbe Plättchen. Schmelzp.: 185° (LEM.).

S. 974, Z. 31 v. o. statt: „125 ccm" lies: „12,5 ccm".

Verbindung von Tetramethyldiaminodiphenylmethan mit 4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol $C_{17}H_{22}N_2 + C_6H_3O_4N_2Cl$. *B.* Man löst äquimolekulare Mengen Chlordinitrobenzol und Tetramethyldiaminodiphenylmethan in siedendem Alkohol, mischt die alkoholischen Lösungen und erhitzt 2 Stunden zum Sieden (LEM., *C. r.* **135**, 346). — Nadeln, die bei 72° ohne Zersetzung schmelzen und beim Erkalten von Neuem krystallisiren. Essigsäure und Benzol dissociiren die Verbindung, angesäuertes Wasser spaltet sie in Chlordinitrobenzol und Tetramethyldiaminodiphenylmethan, Anilin in 2,4-Dinitrodiphenylamin und Tetramethyldiaminodiphenylmethan.

Verbindung mit 2-Chlor-1,3,5-Trinitrobenzol $C_{17}H_{22}N_2 + C_6H_2O_6N_3Cl$. Tiefschwarze Plättchen, die allmählich grün werden. Schmelzp.: 71° (LEM., *C. r.* **135**, 347).

Verbindung von Pikramid und Tetramethyldiaminodiphenylmethan. *B.* Durch langes Kochen eines Gemisches der Componenten in alkoholischer Lösung (LEM., *C. r.* **135**, 347). — Tiefschwarze Plättchen. Schmelzp.: 106°.

2-Nitro-4,4'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan $C_{17}H_{21}O_2N_3$ =

$(CH_3)_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Nitriren von Tetramethyldiaminodiphenylmethan (s. o.) mit Salpeter-Schwefelsäure bei 0°; das Mononitroproduct wird durch siedenden Alkohol dem Gemenge von Mono- und Dinitro-Product (s. u.) entzogen (ULLMANN, MARIC, *B.* **34**, 4314; vgl. D.R.P. 79250; *Frdl.* **IV**, 202; vgl. EPSTEIN, D.R.P. 139989; *C.* **1903** I, 798). — Ziegelrothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 95° (U., MA.); 96—96,5° (E.). Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Ligroïn.

* **Dinitrotetramethyldiaminodiphenylmethan** $C_{17}H_{20}O_4N_4 = CH_2[C_6H_3(NO_2).N(CH_3)_2]_2$ (*S. 974*). b) *2,2'-Dinitroderivat (*S. 974*). *Darst.* Man löst Tetramethyldiaminodiphenylmethan (s. o.) in conc. Schwefelsäure und setzt bei 0° eine Lösung von Kaliumnitrat in conc. Schwefelsäure zu (U., MA., *B.* **34**, 4315). — Schmelzp.: 195°.

S. 974, Z. 5—4 v. u. streiche die Angabe: „Schmelzp.: 90°".

Tetraäthyldiaminodiphenylmethan $C_{21}H_{30}N_2 = CH_2[C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$. Pikrat $C_{21}H_{30}N_2.C_6H_3O_7N_3$. Plättchen. Schmelzp.: 190° (LEM., *C. r.* **135**, 347).

Verbindung mit 4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol $C_{21}H_{30}N_2 + C_6H_3O_4N_2Cl$. Braunrothe Nadeln. Schmelzp.: 42,5° (LEM., *C. r.* **135**, 347).

Nitrotetraäthyldiaminodiphenylmethan $C_{21}H_{29}O_2N_3 = (C_2H_5)_2N.C_6H_4.CH_2.C_6H_3(NO_2).N(C_2H_5)_2$. Rubinrothe Prismen. Schmelzp.: 79—80° (BAYER & Co., D.R.P. 79250; *Frdl.* **IV**, 203).

Dinitrotetraäthyldiaminodiphenylmethan $C_{21}H_{28}O_4N_4$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 121—121,5° (E., D.R.P. 139989; *C.* **1903** I, 798).

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible] Reduction von m-Methylnitrobenzol (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 34595. Frdl. II. 434).

[illegible] *2-Methylbenzidin NH_2-C_6H_4-$C_6H_3(CH_3)$-NH_2 (S. 976). B. Bei der Einwirkung von conc. Salzsäure auf 2-Methylhydrazobenzol [illegible] D.R.P. [illegible] Frdl. II. [illegible]. — [illegible] D.R.P. [illegible] Frdl. II. [illegible] — Chlorhydrat und Nitrat sind in Wasser [illegible] und krystallisiren gut. — Sulfat. Fast unlöslich in Wasser [illegible] [illegible] über Disazofarbstoffe aus diesem: vgl. B. & Co., D.R.P. 53434, Frdl. II. 435.

B. 976, Z. 3 v. u. statt „320°" lies „310°".

*6-Aethoxy-2-Methylbenzidin (S. 976, Z. 1—4 v. u.). *Der Artikel ist hier zu streichen. Vgl. Spl. Bd. II. S. [illegible]*

[illegible] ***2,2-Diaminodiphenylmethan*** $CH_2(C_6H_4.NH_2)_2$. B. Aus 2,2-Dinitrodiphenylmethan durch Zinnchlorür und conc. Salzsäure in möglichst heftig [illegible] Reaction [illegible] J. pr. [illegible] 66 [illegible]. — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp. 160°. [illegible] in Alkohol, schwer in Wasser. — Chlorhydrat. Nadeln aus Wasser.

[illegible] ***4,7-Diaminodiphenylmethan*** $C_6H_5.CH(NH_2).C_6H_4.NH_2$. 4-Nitro-4-Amino-7-Anilinodiphenylmethan $C_{19}H_{17}O_2N_3$ = O_2N-C_6H_4-CH($NH.C_6H_5$)-C_6H_4-NH_2. B. Aus p-Nitrobenzylidenanilin und Anilin (Höchster Farbw., D.R.P. [illegible]497; C. 1900 I. [illegible]). Schmelzp. 14[illegible]°. Bei der Einwirkung von Salzen aromatischer Amine entstehen Basen der Triphenylmethanreihe (H. F., D.R.P. 111041; C. 1900 II, 54[illegible]).

[illegible] ***2-o-Aminophenäthylpyridin*** $H_2N.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_5H_4N$. Oxyderivat, o-Aminophenyl-α-Pikolylalkin $C_{13}H_{14}ON_2$ = $NH_2.C_6H_4.CH(OH).CH_2.C_5H_4N$. B. Durch Reduction des o-Nitrophenyl-α-Pikolylalkins mit Eisen oder Zink + Salzsäure (Roth, B. 34 [illegible]). — Krystalle aus Alkohol. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform. Färbt sich an der Luft dunkelroth.

18) ***2-m-Aminophenäthylpyridin*** $H_2N.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_5H_4N$. **Dibromderivat, m-Amino-α-stilbazol-Dibromid** (vgl. S. 666) $C_{13}H_{12}N_2Br_2 = H_2N.C_6H_4.CHBr.CHBr.C_5H_4N$. Weisse Nadeln. Sintert bei 86° zusammen und schnellt bei 96° in die Höhe (FEIST, *Ar.* **240**, 254). — $C_{13}H_{12}N_2Br_2.HCl$. Täfelchen.

19) ***2-p-Aminophenäthylpyridin*** $H_2N.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_5H_4N$. **Oxyderivat, p-Aminophenyl-α-Pikolylalkin** $C_{13}H_{14}ON_2 = H_2N.C_6H_4.CH(OH).CH_2.C_5H_4N$. *B.* Durch Reduction von p-Nitrophenyl-α-Pikolylalkin mit Eisen und Salzsäure, Zerlegen der sich abscheidenden Eisenverbindung (rothgelbe Schüppchen) mit Natronlauge und Extrahiren des Niederschlags mit siedendem Alkohol + Aether (KNICK, *B.* **35**, 1164). — Gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 135°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Aether, Benzol und kaltem Wasser. Wird von siedendem Wasser zersetzt. Oxydirt sich an der Luft sehr schnell. — $C_{13}H_{14}ON_2.HCl$. Gelbe Nädelchen aus Wasser. Zersetzt sich bei 190°. Färbt sich an der Luft langsam roth. — $C_{13}H_{14}ON_2.HCl.HgCl_2$. Braungelbe Blättchen aus Wasser. Sintert bei 171° und verkohlt dann. — Platinsalz. Rothgelber Niederschlag. Zersetzt sich bei 195°. — Pikrat $C_{13}H_{14}ON_2.C_6H_3O_7N_3$. Dunkelgelb. Schmelzp.: 196°. Zersetzt sich bei 202°.

20) ***Tetrahydro-Methylphenazin*** $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}N:C.CH_2.CH_2\\ \vdots \quad \vdots\\ N:C.CH_2.CH_2\end{matrix}$. **Tetraketoderivat, Dichinoyltolazin** $C_{13}H_6O_4N_2 = H_3C.C_6H_3<\begin{matrix}N:C.CO.CO\\ \vdots \quad \vdots\\ N:C.CO.CO\end{matrix}$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 621.*

21) ***Benzhydrylhydrazin, Diphenylmethylhydrazin*** $(C_6H_5)_2CH.NH.NH_2$. *B.* Aus Diphenylmethylenhydrazin und Natriumamalgam ($2^1/_2$ %igem) in 96 %igem Alkohol bei höchstens + 20°. Die Flüssigkeit wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und im Vacuum eingeengt. Man isolirt dann das Chlorhydrat durch Alkohol oder stellt durch Versetzen mit Kaliumnitrat und verdünnter Salpetersäure das ziemlich schwer lösliche Nitrat dar. Ausbeute: 65 % der Theorie (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **67**, 126). — Weisse, strahlig krystallinische, harte Masse von basischem Geruch. Sintert bei 50°, schmilzt bei 58—59°. Kp_{11}: 188°. Oxydirt sich rasch an der Luft. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Mitteln ausser Ligroïn. Mit Wasserdampf flüchtig. Reducirt ammoniakalische Silberlösung und kalte FEHLING'sche Lösung langsam. Zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck unter Bildung von Diphenylmethan und Tetraphenyläthan. Siedende Salzsäure (D: 1,11) spaltet zu Hydrazinchlorhydrat und Diphenylchlormethan. Wird in Benzollösung durch HgO zu Tetraphenyläthan oxydirt. — $C_{13}H_{14}N_2.HCl$. Nadeln aus Alkohol. Zersetzt sich gegen 209°. Wird durch Wasser partiell hydrolysirt. — $C_{13}H_{14}N_2.HNO_2$. *B.* Aus dem Chlorhydrat und $NaNO_2$ in Wasser. Blättchen. Schmelzp.: 83—84°. Zersetzt sich leicht. Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Bildet mit warmer verdünnter Schwefelsäure ein gelbes Oel und viel Stickstoffwasserstoff. Mit kalter verdünnter Essigsäure entsteht Nitroso-Benzhydrylhydrazin (s. u.). — $C_{13}H_{14}N_2.HNO_3$. Blätter (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 182—183° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — Pikrat $C_{13}H_{14}N_2.C_6H_3O_7N_3$. Grüngelbe Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 160° (unter Zersetzung).

N-Nitrosoderivat $C_{13}H_{13}ON_3 = (C_6H_5)_2CH.N(NO).NH_2$. *B.* Aus dem Chlorhydrat der Base (s. o.) durch $NaNO_2$ in kalter verdünnter Essigsäure. Ausbeute: 44 % der Theorie (D., *J. pr.* [2] **67**, 136). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 92—93°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in kaltem Alkohol. Giebt mit alkoholischer $FeCl_3$-Lösung Purpurfärbung. Wird durch warme verdünnte Säuren in Benzhydrylazid, $(C_6H_5)_2CH.N_3$, umgewandelt, das aber grösstentheils weiter zerfällt unter Bildung von Benzhydrylamin, Benzhydrol und N_3H.

Diacetylbenzhydrylhydrazin $C_{17}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5)_2CH.N_2H(CO.CH_3)_2$. *B.* Aus Benzhydrylhydrazin und 8 Mol.-Gew. Acetanhydrid auf dem Wasserbade (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **67**, 169). — Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 197—198°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol.

Benzhydrylsemicarbazid $C_{14}H_{15}ON_3 = (C_6H_5)_2CH.NH.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus Benzhydrylhydrazin-Chlorhydrat (s. o.) und KCNO in siedendem Wasser (D., *J. pr.* [2] **67**, 171). — Blätter aus Wasser. Sintert bei 150°, schmilzt gegen 160°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Benzhydryl-Phenylthiosemicarbazid $C_{20}H_{19}N_3S = (C_6H_5)_2CH.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Benzhydrylhydrazin und Phenylsenföl in Alkohol (D., *J. pr.* [2] **67**, 171). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 163—164°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol.

Dibenzoylbenzhydrylhydrazin $C_{27}H_{22}O_2N_2 = (C_6H_5)_2CH.N_2H(CO.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Benzhydrylhydrazin und Benzoylchlorid durch Natronlauge (D., *J. pr.* [2] **67**, 169). —

Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 262°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol.

Benzalbenzhydrylhydrazin $C_{20}H_{18}N_2 = (C_6H_5)_2CH.NH.N:CH.C_6H_5$. *B.* Aus salzsaurem Benzhydrylhydrazin (S. 649), in viel Wasser gelöst, durch Benzaldehyd (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **67**, 176). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 85° (unter Zersetzung). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether. Verschmiert beim Aufbewahren. Giebt eine Nitrosoverbindung (s. u.).

Benzal-Nitroso-Benzhydrylhydrazin $C_{20}H_{17}ON_3 = (C_6H_5)_2CH.N(NO).N:CH.C_6H_5$. *B.* Aus dem N-Nitrosoderivat (S. 649) des Benzhydrylhydrazins und Benzaldehyd in Alkohol (D., *J. pr.* [2] **67**, 164). Aus Benzalbenzhydrylhydrazin (s. o.) durch salpetrige Säure (D.). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 96° (unter Zersetzung).

o-Oxybenzal-Nitroso-Benzhydrylhydrazin $C_{20}H_{17}O_2N_3 = (C_6H_5)_2CH.N(NO).N:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Aus dem N-Nitrosoderivat (S. 649) und Salicylaldehyd in Alkohol (D., *J. pr.* [2] **67**, 164). Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 100° (unter Zersetzung).

Diphenylmethylen-Benzhydrylhydrazin $C_{26}H_{22}N_2 = (C_6H_5)_2CH.NH.N:C(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Benzhydrylhydrazin und Benzophenon im Rohre bei 150° unter Zusatz von etwas Alkohol; Ausbeute: 85% der Theorie (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **67**, 177). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 91°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether. Ist luftbeständig. Wird durch Natriumamalgam in siedendem Alkohol zu Dibenzhydrylhydrazin (s. u.) reducirt.

Nitroso-Diphenylmethylen-Benzhydrylhydrazin $C_{26}H_{21}ON_3 = (C_6H_5)_2CH.N(NO).N:C(C_6H_5)_2$. *B.* Durch $NaNO_2$ in Eisessiglösung (D., *J. pr.* [2] **67**, 180). — Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 80—81°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol.

Acetyl-Diphenylmethylen-Benzhydrylhydrazin $C_{28}H_{24}ON_2 = (C_6H_5)_2CH.N(C_2H_3O).N:C(C_6H_5)_2$. *B.* Durch siedendes Acetanhydrid aus Diphenylmethylen-Benzhydrylhydrazin (s. o.) (D., *J. pr.* [2] **67**, 178). — Täfelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 145°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether.

s-Dibenzhydrylhydrazin $C_{26}H_{24}N_2 = (C_6H_5)_2CH.NH.NH.CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Diphenylketazin (Hptw. Bd. III, S. 188) oder Diphenylmethylen-Benzhydrylhydrazin (s. o.) durch Natriumamalgam in siedendem Alkohol. Ausbeute: 60% der Theorie. Nebenher entstehen ca. 30% Benzhydrylamin (Spl. Bd. II, S. 350) (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **67**, 180). — Nadeln aus Alkohol. Sintert bei 120° und schmilzt gegen 133°. Unlöslich in Wasser, löslich in 30 Thln. siedendem Alkohol und Aether. Zersetzt sich bei 150° vollkommen unter Bildung von 1,1,2,2-Tetraphenyläthan (Spl. Bd. II, S. 132). Ist gegen Luft beständig. Wird durch HgO in Alkohol, schneller in Benzol zu Tetraphenyläthan unter Abspaltung von N_2 oxydirt. Durch siedende verdunnte Salzsäure entstehen Diphenylchlormethan (Hptw. Bd. II, S. 228) und Hydrazinchlorhydrat. Liefert mit Säurechloriden nur Monoacylderivate; bei energischer Einwirkung tritt Spaltung ein. Durch Zinkstaub und Eisessig in Alkohol erhält man Benzhydrylamin. — $C_{26}H_{24}N_2.HCl$. Blättchen. Schmelzp.: 205° (unter Zersetzung). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Nitrosodibenzhydrylhydrazin $C_{26}H_{23}ON_3 = (C_6H_5)_2CH.N(NO).NH.CH(C_6H_5)_2$. *B.* Durch $NaNO_2$ oder Isoamylnitrit in Eisessiglösung (D., *J. pr.* **67**, 186). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 185° (unter Zersetzung). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Acetyldibenzhydrylhydrazin $C_{28}H_{26}ON_2 = (C_6H_5)_2CH.N(C_2H_3O).NH.CH(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Acetanhydrid bei 100°; Ausbeute: 82% der Theorie (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **67**, 188). — Wollige Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 158°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Benzoyldibenzhydrylhydrazin $C_{33}H_{28}ON_2 = (C_6H_5)_2CH.N(CO.C_6H_5).NH.CH(C_6H_5)_2$. *B.* In siedendem Benzol durch Benzoylchlorid und Na_2CO_3 (D., *J. pr.* [2] **67**, 189). Prismen aus Alkohol. Sintert bei 150°, schmilzt bei 155°. Löslich in 20 Thln. siedendem Alkohol.

22) ***Propyl- und Isopropyl-Phenylpyrimidine.*** **Oxyderivate** *s. Hptw. Bd. IV, S. 976, Z. 7 und Z. 3 v. u., sowie S. 977, Z. 16 v. o.*

23) ***4-Methyl-5-Aethyl-2-Phenylpyrimidin*** $C_6H_5.C{<}^{N.C(CH_3)}_{N\;=\;CH}{>}C.C_2H_5$.

6-Oxyderivat *s. Hptw. Bd. IV, S. 977, Z. 1 v. o.*

4-Methyl-5-Aethyl-2-Nitrophenyl-6-Oxypyrimidin $C_{13}H_{13}O_3N_3 =$
$NO_2.C_6H_4.C{<}^{N.C(CH_3)}_{N:C(OH)}{>}C.C_2H_5$. a) **m-Nitroderivat** *s. Hptw. Bd. IV, S. 977, Z. 5 v. o.*

b) p-Nitroderivat. *B.* Aus Aethylacetessigester (Spl. Bd. I, S. 243) und p-Nitrobenzenylamidin (S. 565) (RAPPEPORT, *B.* **34**, 1985). — Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 292° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Eisessig, Säuren und Alkalien.

4-Methyl-5-Aethyl-2-p-Aethoxyphenylpyrimidin *s. Hptw. Bd. IV, S. 977, Z. 8 v. o.*

24) ***4,5-Dimethyl-2-Benzylpyrimidin.*** Oxyderivate *s. Hptw. Bd. IV, S. 977, Z. 11 und 22 v. o.*

6. *Basen $C_{14}H_{16}N_2$ (*S. 977—983*).

1) ****4,4'-Diamino-3-Methyldiphenylmethan, Diamino-Phenyl-m-tolylmethan*** $H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (*S. 977*). [*B.* ..... (EBERHARDT, WELTER, *B.* **27**, 1812]; Höchster Farbw., D.R.P. 55565; *Frdl.* II, 55; III, 68). Durch Digeriren von Anhydro-p-Amino-m-Methylbenzylalkohol (Spl. Bd. II, S. 649) mit salzsaurem Anilin in Anilinlösung bei Wasserbadtemperatur (KALLE & Co., D.R.P. 96762; *C.* **1898** II, 158). Durch Condensation von Anhydro-p-Aminobenzylalkohol (Spl. Bd. II, S. 646) mit salzsaurem o-Toluidin (K. & Co., D.R.P. 83544; *Frdl.* IV, 52). — *Darst.* 75 g p-Aminobenzylanilin (S. 410) werden mit 88 g o-Toluidin, 105 g Salzsäure (D: 1,19) und 1400 g Wasser 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt (H. F., D.R.P. 107718; *C.* **1900** I, 1110; P. COHN, A. FISCHER, *B.* **33**, 2588). — Schmelzp.: 127—128° (C., F.); 129° (K. & Co.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. — $C_{14}H_{16}N_2.2HCl$. Die wässerige Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ himbeerroth.

Unsymm. Dimethyl-Diaminophenyltolylmethan $C_{16}H_{20}N_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.CH_2.C_6H_3(CH_3).NH_2$. *B.* 100 g p-Dimethylaminobenzyl-p-Toluidin (S. 410), 40,5 g o-Toluidin, 124 g conc. Salzsäure und 700 g Wasser werden auf dem Wasserbade erhitzt (H. F. D.R.P. 107718; *C.* **1900** I, 1110; P. C., A. F., *B.* **33**, 2590). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 92—93°.

Trimethyl-Diaminophenyltolylmethan $C_{17}H_{22}N_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.CH_2.C_6H_3(CH_3).NH(CH_3)$. *B.* Aus Dimethylaminobenzyl-p-Toluidin (S. 410) und Methyl-o-Toluidin (Spl. Bd. II, S. 247) (H. F., D.R.P. 107718; *C.* **1900** I, 1110) — Schmelzp.: 85°.

Unsymm. Diäthyl-Diaminophenyltolylmethan $C_{18}H_{24}N_2 = (C_2H_5)_2N.C_6H_4.CH_2.C_6H_3(CH_3).NH_2$. *B.* Aus p-Diäthylaminobenzyl-p-Toluidin (S. 410) und o-Toluidin (H. F., D.R.P. 107718; *C.* **1900** I, 1110). — Schmelzp.: 60°.

2) ****p-Diaminobibenzyl*** $H_2N.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4.NH_2$ (*S. 977—978*). ***2,2'-Disulfonsäure** $C_{14}H_{16}O_6N_2S_2 = H_2N.C_6H_3(SO_3H).CH_2.CH_2.C_6H_3(SO_3H).NH_2$ (*S. 978*). *B.* Durch Reduction der Aminonitrostilbendisulfonsäure mit Natriumamalgam (WAHL, *Bl.* [3] **29**, 349). — Verwendung für Disazofarbstoffe: BAYER & Co., D.R.P. 101861; *C.* **1899** I, 1171.

3) ****Stilbendiamin, Diphenyläthylendiamin*** $C_6H_5.CH(NH_2).CH(NH_2).C_6H_5$ (*S. 978 bis 979*). *Die Angaben des Artikels im Hptw. S. 978, Z. 16—36 v. o. beziehen sich zum Theil auf das Meso-Diphenyläthylendiamin (inactive, nicht spaltbare Form), zum Theil auf das racemische Diphenyläthylendiamin (inactive, spaltbare Form). Der Artikel im Hptw. ist deshalb zu streichen und durch die folgenden beiden zu ersetzen.*

a) Meso-Diphenyläthylendiamin. *B.* Beim Erwärmen von Azobenzoyl (Hptw. Bd. III, S. 37) mit Alkohol + Salzsäure (LIMPRICHT, MÜLLER, *A.* **111**, 140). Beim Kochen der zugehörigen Dibenzalverbindung (S. 653) mit verdünnter Schwefelsäure (GROSSMANN, *B.* **22**, 2299; vgl. ZAUNSCHIRM, *A.* **245**, 285). Durch Behandeln von Amarin (Spl. Bd. III, S. 17—18) mit Natrium in Alkohol (JAPP, MOIR, *Soc.* **77**, 639). — Blättchen. Schmelzp.: 120—121°. Siedet nicht ganz unzersetzt. Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht zunächst Isodiphenyloxäthylamin (Spl. Bd. II, S. 662) (J., M., *Soc.* **77**, 644). Liefert mit Benzaldehyd bei 180° Tetraphenylpyrazin (Hptw. Bd. IV, S. 1095). — $C_{14}H_{16}N_2.2HCl$. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $C_{14}H_{16}N_2.2HCl.PtCl_4$. Dunkelgelbe Krystalle. — $C_{14}H_{16}N_2.H_2SO_4$. Nadeln.

Zum Meso-Diphenyläthylendiamin *gehören ausser den im Spl. enthaltenen Derivaten* (S. 652—653) *die folgenden im Hptw. aufgeführten Derivate:* ***Dibenzyldiphenyläthylendiamin** (*S. 978, Z. 15—12 v. u.*), ***Phtalsäurederivat** (*S. 979, Z. 30—27 v. u.*), ***Bis-m-nitrobenzaldiphenyläthylendiamin** (*S. 979, Z. 18—15 v. u.*), ***Dicuminaldiphenyläthylendiamin** (*S. 979, Z. 14—12 v. u.*), ***Disalicylaldiphenyläthylendiamin** (*S. 979, Z. 11—9 v. u.*).

b) Racemisches Diphenyläthylendiamin. *B.* Entsteht neben Diphenyloxäthylamin (Spl. Bd. II, S. 659—660) und Tetraphenylpyrazin (Hptw. Bd. IV, S. 1095) bei der

N-Benzoyl-N,N'-Dibenzyl-Diphenyläthylendiamin („Dibenzylamarin" von CLAUS und ELBS) $C_{35}H_{32}ON_2 = C_6H_5.CH[N(C_7H_7).CO.C_6H_5].CH(NH.C_7H_7).C_6H_5$. *B.* Aus Dibenzylamaroniumchlorid (Spl. Bd. III, S. 18) durch Erwärmen mit alkoholischem Kali (J., M., *Soc.* **77**, 609, 617; vgl. CL., E., *B.* **13**, 1420). Aus 2 g N,N'-Dibenzyl-Diphenyläthylendiamin (S. 652) und 1 g Benzoylchlorid (J., M., *Soc.* **77**, 628). — Schmelzp.: 139,5°. Die Salze geben beim Erhitzen unter Wasserabgabe in Dibenzylamaroniumsalze (Spl. Bd. III, S. 18) über. Beim Behandeln mit HJ + P entstehen Benzyldiphenyläthylendiamin (S. 652), sein Benzoylderivat (S. 652), Benzyljodid, Bibenzyl und Benzoësäure. Durch Reduction mit Natrium und Amylalkohol, sowie durch Schmelzen mit Kali entsteht Dibenzyl-Diphenyläthylendiamin (J., M., *Soc.* **77**, 624). Durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig bei Gegenwart von HCl entsteht Benzoylbenzyl-Diphenyläthylendiamin. — $C_{35}H_{32}ON_2.HCl$. Prismen. Schmelzp.: 188°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — $(C_{35}H_{32}ON_2.HCl)_2PtCl_4$. Nadeln. Schmelzp.: 195,5°. — Nitrat. Prismen aus Alkohol + Aether. Schmelzp.: 174°.

Nitrosamin $C_{35}H_{31}O_2N_3 = C_6H_5.CH[N(C_7H_7).CO.C_6H_5].CH[N(C_7H_7).NO].C_6H_5$. *B.* Aus dem Benzoyldibenzyl-Diphenyläthylendiamin (s. o.) in Eisessiglösung und Natriumnitrit (J., M., *Soc.* **77**, 619). — Weisse rechtwinklige Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 168°. Leicht löslich in Chloroform. Giebt beim Erhitzen Lophin.

N-Acet-N'-Benzoyl-Diphenyläthylendiamin $C_{23}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5.CH(NH.CO.CH_3).CH(NH.CO.C_6H_5).C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Acetylchloridamarin (Spl. Bd. III, S. 18) mit Alkohol (J., M., *Soc.* **77**, 635; vgl. BAHRMANN, *J. pr.* [2] **27**, 297). — Nädelchen (aus Phenol + Alkohol). Schmelzp.: 316°.

Dibenzoyldiphenyläthylendiamin $C_{28}H_{24}O_2N_2 = C_{14}H_{12}(NH.C_7H_5O)_2$. *Die Angaben des Artikels im Hptw. S. 979, Z. 1—4 v. o. beziehen sich zum Theil auf die racemische, zum Theil auf die Mesoverbindung; der Artikel ist daher zu streichen.* *B.* Durch Kochen von Benzoylamarin (Spl. Bd. III, S. 19) mit Alkohol in Gegenwart von etwas HCl (J., M., *Soc.* **77**, 633). Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Amarin in Alkohol (J., M.). — Sublimirbar (GROSSMANN, *B.* **22**, 2300). Wird von kochender alkoholischer Kalilauge nicht verändert.

N,N'-Dibenzoyl-N,N'-Dibenzyl-Diphenyläthylendiamin $C_{42}H_{36}O_2N_2 = C_6H_5.CH[N(C_7H_7).CO.C_6H_5].CH[N(C_7H_7).CO.C_6H_5].C_6H_5$. *B.* Aus N,N'-Dibenzyl-Diphenyläthylendiamin (S. 652) oder seiner N-Benzoylverbindung (S. 652) und Benzoylchlorid (JAPP, MOIR, *Soc.* **77**, 620, 628). — Mikroskopische sechsseitige Platten aus Benzol. Schmelzpunkt: 268°.

Dibenzal-Diphenyläthylendiamin $C_{28}H_{24}N_2 = C_{14}H_{12}(N:CH.C_6H_5)_2$. *Die Angaben des Artikels im Hptw. S. 979, Z. 26—19 v. u. beziehen sich zum Theil auf die racemische, zum Theil auf die Mesoverbindung; der Artikel des Hptw. ist deshalb zu streichen.* *B.* Aus Diphenyläthylendiamin und Benzaldehyd (GROSSMANN, *B.* **22**, 2301). Beim Eintragen von Natrium in die siedende alkoholische Lösung von Amarin (G., vgl. ZAUNSCHIRM, *A.* **245**, 285). — Prismen. Schmelzp.: 164°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, leicht in Benzol und CS_2. Wird von Natrium (und Alkohol) zu Dibenzyldiphenyläthylendiamin (S. 652) reducirt. Zerfällt beim Kochen mit Schwefelsäure in Benzaldehyd und Meso-Diphenyläthylendiamin.

Derivate des racemischen Diphenyläthylendiamins. *Vgl. die cursiv gedruckten Bemerkungen bei den entsprechenden Verbindungen der Mesoreihe*, S. 652, 653.

Diacetylderivat $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_{14}H_{12}(NH.C_2H_3O)_2$. Sublimirt in Nadeln. Schmelzpunkt: oberhalb 360°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform. Liefert beim Erhitzen im HCl-Strome auf 260° 2-Methyl-4,5-Diphenyl-4,5-Dihydroglyoxalin (Hptw. Bd. IV, S. 978) (FEIST, ARNSTEIN, *B.* **28**, 3176).

Dibenzoylderivat $C_{28}H_{24}O_2N_2 = C_{14}H_{12}(NH.C_7H_5O)_2$. Krystalle aus Chloroform. Schmelzp.: 287°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Aether, unlöslich in Alkohol und Ligroïn. Liefert beim Erhitzen im HCl-Strome auf 260° 2,4,5-Triphenyl-4,5-Dihydroglyoxalin (vgl. unten) (F., A., *B.* **28**, 3176).

***2,4,5-Triphenyl-4,5-Dihydroglyoxalin** $C_{21}H_{18}N_2$ (*S. 979, Z. 5 v. o.*). *Der Artikel ist hier zu streichen.* Vgl. statt dessen Isoamarin, Spl. Bd. III, S. 19.

Dibenzaldiphenyläthylendiamin $C_{28}H_{24}N_2 = C_{14}H_{12}(N:CH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus rac.-Diphenyläthylendiamin und Benzaldehyd (F., A., *B.* **28**, 3179). — Schmelzp.: 152°. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Benzaldehyd und rac.-Diphenyläthylendiamin.

4) ***s-Dibenzylhydrazin*** (*S. 979*). *Der Artikel ist hier zu streichen. Vgl. dagegen S. 539—540.*

5) ***m-Tolidin, 4,4'-Diamino-2,2'-Dimethylbiphenyl*** $H_2N.C_6H_3(CH_3).C_6H_3(CH_3).NH_2$ (*S. 980*). *Darst.* Man löst 200 g m-Nitrotoluol in 200 g Alkohol, erhitzt am Rückflusskühler und trägt 150 g Zinkstaub, sowie eine Mischung von 30 g 35%iger Natron-

lauge und 89 g Alkohol ein, im Verlaufe einiger Stunden giebt man fernere 150 g Zinkstaub [illegible] und [illegible] dann mit Salzsäure bis zur Lösung des Zinks, das ausgeschiedene [illegible] bringt man durch Wasser in Lösung und fällt es durch conc. [illegible] [illegible] Rassow, C. 1902 II, 1447). — Krystalle. Schmelzp.: 97—98°. Wird durch $FeCl_3$ [illegible] gefärbt. — Pikrat. Nadeln. Schmelzp.: 225°.

*4,4'-Diamino-3,3'-Dimethylbiphenyl, o-Tolidin $H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$

(S. 950—952). Einwirkung von Schwefel bei 180—200°: Dahl & Co., D.R.P. 59788; Frdl. I, [illegible]. Die [illegible]-Farbstoffe, welche aus diazotirtem o-Tolidin erhalten werden, [illegible] vor den analogen Farbstoffen aus diazotirtem Benzidin (vgl. S. [illegible]) besondere Vorzüge: vgl. Bayer & Co., D.R.P. [illegible]; Frdl. I, 4[illegible]; Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. [illegible]; Frdl. I, [illegible]. — *Sulfat. Verwandelt sich beim Erhitzen auf 22[illegible]° in ein Gemenge von Tolidin-Mono- und -Disulfonsäure (vgl. S. [illegible]) (B. & Co., D.R.P. 44779; Frdl. II, [illegible]). [illegible] beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf Temperaturen unter [illegible]° o-Tolidinsulfon [illegible], bei 100—170° aber dessen Mono- oder Disulfonsäuren (B. & Co., D.R.P. 44784; Frdl. II, 4[illegible]). — Benzolthiosulfonat $C_{14}H_{16}N_2 \cdot [illegible]$. Weisser Niederschlag (Troeger, Linde, Ar. 239, 144). — p-Toluolthiosulfonat $C_{14}H_{16}N_2 \cdot [illegible]$. [illegible] Nadeln (T., L.). — α-Naphtalinthiosulfonat $C_{14}H_{16}N_2 \cdot [illegible]$. Niederschlag (T., L.). — β-Naphtalinthiosulfonat $C_{14}H_{16}N_2 \cdot [illegible]$. Niederschlag (T., L.). — Dipikrat $C_{14}H_{16}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Hellgelber krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich bei 2[illegible]°. Wird beim Kochen mit verdünntem Alkohol nur partiell zerlegt unter Bildung einer [illegible] Verbindung (Monopikrat?) (G. Schultz, [illegible], J. pr. [2] 66, 1[illegible]).

Verbindung mit Silbernitrat $C_{14}H_{16}N_2 AgNO_3$. Varaki, Ch. Z. 25, 739.

Dichlortolidin $C_{14}H_{14}N_2Cl_2$. a) 2,2'-Dichlortolidin $(CH_3)(NH_2)C_6H_2Cl \cdot C_6H_2Cl(NH_2)(CH_3)$. B. Durch Behandeln von 6-Chlor-2-Nitrotoluol mit Zinkstaub und Natronlauge in Gegenwart von etwas Alkohol und Behandeln der entstandenen Hydrazoverbindung mit Salzsäure (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 82140; Frdl. IV, 74. P. Cohn, M. 22, 4[illegible]). — Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 202° (A.-G. f. A.). Erweicht bei 192°, schmilzt bei 197° (P. C.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether. Sehr unbeständig. Verwendung für Azofarbstoffe: A.-G. f. A., D.R.P. [illegible]915; Frdl. IV, 712. — Sulfat. Weisse, sich schwach bräunende Krystalle. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Giebt mit Chlorkalk und Bromwasser gelbbraunen, mit Kaliumbichromat schmutziggrünen Niederschlag, mit $FeCl_3$ rothviolette Färbung (P. C.).

b) 2,2'(?)-Dichlortolidin. B. Durch Chlorirung von Diacetyltolidin (Hptw. Bd. IV, S. [illegible]) und Verseifung des chlorirten Acetylproducts (Levinstein, Chem. Works, D.R.P. 97[illegible]; C. 1898 II, 922). — Weisses krystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Aether und Alkohol. Färbt sich an der Luft dunkel. — Das salzsaure und schwefelsaure Salz sind in heissem Wasser leicht löslich.

*6-Nitrotolidin $C_{14}H_{15}O_2N_3 = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot NH_2$ (im Hptw. S. 951, Z. 1 v. o. fälschlich als 5-Nitrotolidin aufgeführt). Verwendung für Azofarbstoffe: Bayer & Co., D.R.P. [illegible]; Frdl. IV, 7[illegible]. Verwendung zur Herstellung von Azofarben auf der Faser: Höchster Farbw., D.R.P. 82456; Frdl. IV, 686.

*Dinitrotolidin $C_{14}H_{14}O_4N_4$ (S. 951).

S. 951, Z. 10 v. o. statt: „Mandeln" lies: „Nadeln".

b) 6,6'-Dinitro-o-Tolidin $NH_2 \cdot C_6H_2(CH_3)(NO_2) \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot NH_2$. B. Man löst 63,6 g o-Tolidin in 1236 g conc. Schwefelsäure und fügt bei 0° ein Gemisch von 38 g Salpetersäure (D: 1,52) mit 1[illegible] g conc. Schwefelsäure hinzu. Zur Reinigung führt man die Rohbase in das Diacetylderivat (S. 6[illegible]) über (Gerber, Dissertation, Basel 1889, vgl. Löwenherz, B. 25, 1[illegible]). — Orangerothe Spiesse aus Cumol. Schmelzp.: 215—217°. Fast unlöslich in Wasser und Petroleumäther, schwer löslich in Benzol, sehr leicht in Alkohol und Eisessig. Liefert mit Isoamylnitrit und Schwefelsäure Dinitro-3-Bitolyl (Spl. Bd. II, S. 1[illegible]; G., Täuber, B. 24, [illegible]). — Das Chlorhydrat wird durch viel Wasser dissociirt. — Sulfat. Schwer löslich in Wasser.

x,x-Dichlordiacettolidin $C_{18}H_{18}O_2N_2Cl_2$. *B.* Durch Chlorirung von Diacetyltolidin (Hptw. Bd. IV, S. 981) (LEVINSTEIN, Chem. Works, D.R.P. 97101; *C.* **1898** II, 522). — Schwach gelb gefärbtes krystallinisches Pulver. Schmelzp.: ca. 290°.

Diacetyl-6,6'-Dinitro-o-Tolidin $C_{18}H_{18}O_6N_4$. *B.* Durch Kochen der Base (S. 654) mit Essigsäureanhydrid (GERBER, Dissertation, Basel 1889). — Gekreuzte weisse Krystalle. Schmelzp.: 275° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol und Eisessig.

***Tolidylsenföl** $C_{16}H_{12}N_2S_2$ = SC:N⟨ring⟩—⟨ring⟩N:CS (each ring bearing CH_3) (*S. 982*). *B.* Aus o-Tolidin und Thiophosgen (Spl. Bd. I, S. 456) bei Gegenwart von Natronlauge (GATTERMANN, *J. pr.* [2] **59**, 593).

Benzoyltolidin $C_{21}H_{20}ON_2 = NH_2.(CH_3)C_6H_3.C_6H_3(CH_3).NH.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylchlorid und Tolidin in Toluollösung (Soc. St. Denis, D.R.P. 60332; *Frdl.* III, 24). — Schmelzp.: 198—200°.

***Dibenzoyl-o-Tolidin** $C_{28}H_{24}O_2N_2 = C_{14}H_{14}N_2(CO.C_6H_5)_2$ (*S. 982*). Nadeln (aus Chinolin + Alkohol). Schmelzp.: 265°. Leicht löslich in Pyridin, Chinolin und Pikolin, sonst sehr wenig löslich (BIEHRINGER, BUSCH, *B.* **35**, 1974, 2537).

Bis-p-methoxythiobenzoyl-Tolidin $C_{30}H_{28}O_2N_2S_2 = [-C_6H_3(CH_3).NH.CS.C_6H_4.O.CH_3]_2$. *B.* Aus Tolidylsenföl (s. o.), Anisol (Spl. Bd. II, S. 354) und $AlCl_3$ (GATTERMANN, *J. pr.* [2] **59**, 593) — Gelbe Nädelchen aus Nitrobenzol. Schmelzp.: 250—252°.

Bis-p-äthoxythiobenzoyl-Tolidin $C_{32}H_{32}O_2N_2S_2 = [-C_6H_3(CH_3).NH.CS.C_6H_4.O.C_2H_5]_2$. *B.* Aus Tolidylsenföl (s. o.), Phenetol (Spl. Bd. II, S. 354) und $AlCl_3$ (G., *J. pr.* [2] **59**, 594). — Gelbe Nädelchen aus Nitrobenzol. Schmelzp.: 235—236°.

*S. 982, Z. 7 v. o. statt: „B. **13**" lies: „B. **21**".*

***Tolidin und Aldehyde** (*S. 982*). **Verbindung** $C_{15}H_{18}ON_2 = C_{15}H_{14}O(NH_2)_2$. *B.* Durch Einwirkung von Formaldehyd (mehr als 1 Mol.-Gew.) auf 1 Mol.-Gew. o-Tolidin in conc. schwefelsaurer Lösung (KINZLBERGER & Co., D.R.P. 96104; *C.* **1898** I, 1250). — Weisse Nädelchen. Schmelzp.: 216°. Schwer löslich in heissem Alkohol und Benzol. Die Salze lassen sich leicht tetrazotiren und geben leicht und glatt Baumwollfarbstoffe. Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht löslich, in Salzsäure und in Alkohol so gut wie unlöslich. — Das Sulfat krystallisirt schön. Schwer löslich in Wasser und verdünnter Schwefelsäure.

Zur Einwirkung von Formaldehyd auf Tolidin vgl. ferner: DURAND, HUGUENIN & Co., D.R.P. 66737, 72431, 74386, 74642; *Frdl.* III, 27, 80. Ueber die Verwendung der Condensationsproducte aus Tolidin, Formaldehyd und Anilin (bezw. o-Aminophenol) als Azocomponenten s.: D., H., D.R.P. 80625, 80626; *Frdl.* **IV**, 977, 978.

***Furfural-Tolidin** $C_{24}H_{20}O_2N_2 = [-(CH_3)C_6H_3.N:CH.C_4H_3O]_2$ (*S. 982*). {....(EHRHARDT, *B.* **30**, 2013}; vgl. SCHIFF, *A.* **258**, 378; *B.* **30**, 2302).

***Tolidinsulfonsäuren** (*S. 982*). *B.* Beim Erhitzen von Tolidinsulfat (S. 654) auf 220° entstehen Tolidin Mono- und -Disulfonsäure (BAYER & Co., D.R.P. 44779; *Frdl.* II, 406). Ueber Disazofarbstoffe aus diazotirter Tolidinsulfonsäure vgl.: Verein Chem. Fabr. Mannheim, D.R.P. 29957; *Frdl.* I, 502.

o-Tolidinsulfon. *B.* Beim Erhitzen von o-Tolidinsulfat mit rauchender Schwefelsäure von 40% Anhydrid auf 80° (B. & Co., D.R.P. 44784; *Frdl.* II, 407. — Hellgrüner amorpher Niederschlag. Leicht löslich in heisser verdünnter Salzsäure. Salpetrige Säure liefert eine braune, in Wasser schwer lösliche Tetrazoverbindung. — Die Salze werden beim Kochen mit Wasser zerlegt. — Chlorhydrat. Braungelbe Nadeln. — Sulfat. Schwer löslich in reinem, leicht in salzhaltigem Wasser.

***Tolidindisulfonsäure(6,6')** $C_{14}H_{16}O_6N_2S_2 = [-{}^1C_6H_2(SO_3H)^6(NH_2)^4(CH_3)^3]_2$ (*im Hptw. S. 982, Z. 23 v. o. irrthümlich als* **5,5'-Disulfonsäure** *bezeichnet*). *B.* Man sulfonirt o-Nitrotoluol durch 3 Thle. rauchende Schwefelsäure bei 105° (Ausbeute an Natriumsalz: 90% der Theorie), reducirt die Nitrosulfonsäure zur Hydrazosulfonsäure elektrolytisch und lagert diese um. Ausbeute: 50—60% der Theorie (ELBS, WOHLFAHRT, *J. pr.* [2] **66**, 560). — Nadeln.

Diacetylderivat $C_{18}H_{20}O_8N_2S_2 = [-C_6H_2(CH_3)(NH.CO.CH_3)(SO_3H)]_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Tolidindisulfonsäure(6,6') (s. o.) durch Kochen mit Acetanhydrid, bis eben Lösung erfolgt ist (E., W., *J. pr.* [2] **66**, 569). — $Na_2.C_{18}H_{18}O_8N_2S_2 + 3C_2H_6O$. Krystallisirt aus der Lösung durch Zusatz von Alkohol. Weisse Nadeln. Verliert bei 110—115° Alkohol. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Tetracetylderivat $C_{22}H_{24}O_{10}N_2S_2 = [-C_6H_2(CH_3)(N(CO.CH_3)_2)(SO_3H)]_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Tolidindisulfonsäure(6,6') (s. o.) durch längeres Kochen mit Acet-

[illegible]

[illegible] Bayer & Co., D.R.P. [illegible]

[illegible]

[illegible] Verwendung für Azofarbstoffe: Bad. Anilin- [illegible]

[illegible]

Formel I. Formel II.

[illegible] 4.2-Diamino-3-Methyl-Diphenylmethan [illegible] = Formel II [illegible] Höchster Farbw., D.R.P. [illegible] Einwirkung von Salzen aromatischer Amine: H. F., D.R.P. [illegible]; C. 1900 II. [illegible]

14) 6,4′(?)-Diamino-3-Methyldiphenylmethan $CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. B. Aus [illegible] S. 418) und Anilin (Höchster Farbw., D.R.P. 107718; C. 1900 I, [illegible]). — Schmelzp.: [illegible]

[illegible]) o,o-Diaminodibenzyl, 2,2′-Diaminodiphenyläthan $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. B. [illegible] von o-Dinitrodibenzyl (Spl. Bd. II, S. [illegible]) mit Zinn [illegible] in Alkohol [illegible], Wrm. B. 33 [illegible]. Eine kochende Lösung von [illegible] in [illegible] ccm Isoamylalkohol wird allmählich mit (20 g) Natrium versetzt (Thiele, Holzinger, A. 305, 97). — Nädelchen. Schmelzp.: [illegible]. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. Liefert beim Erhitzen mit seinem Chlorhydrat o-Iminodibenzyl (S. [illegible]). — $C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2HCl + 2H_2O$. Farblose Nadeln. [illegible] oberhalb [illegible]. — Pikrat $C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$. Nadeln. Schmelzp.: [illegible]—230° unter Zersetzung, schwer löslich in Wasser, Benzol und Aether, leicht in Alkohol.

Diacetylderivat $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_{14}H_{14}N_2(C_2H_3O)_2$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: [illegible] (Th., H., A. 305, [illegible]).

Dibenzoylderivat $C_{28}H_{24}O_2N_2 = C_{14}H_{14}N_2(CO \cdot C_6H_5)_2$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: [illegible] (Th., H., A. 305, 99).

[illegible]) p,p′-Diamino-1,1-Diphenyläthan $CH_3 \cdot CH(C_6H_4 \cdot NH_2)_2$. **Tetramethyldiaminodiphenyläthan** $C_{18}H_{24}N_2 = CH_3 \cdot CH(C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2)_2$. B. Aethylalkohol wird mit Chromsäuregemisch oxydirt, und das durch Destillation nach 5 Stunden gewonnene Gemisch von Acetaldehyd, Acetal, Alkohol und Wasser mit Dimethylanilin und 20%iger Schwefelsäure [illegible] Tage lang auf [illegible] erhitzt (Trillat, C. r. 128, 1113). — Weisse Krystallmasse. Schmelzpunkt: [illegible]. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Ligroin und Chloroform. Durch Oxydation der Lösung in Eisessig mit PbO_2 entsteht eine beim Erwärmen verschwindende Blaufärbung. Wird bei Einwirkung von salpetriger Säure unter Bildung von p-Nitrosodimethylanilin (Spl. Bd. II, S. 151—152) gespalten (Trillat, C. r. 128, 1404; 129, 1242). — $C_{18}H_{24}N_2 \cdot 2HCl$. Weisses Krystallpulver. Schmelzp.: 225° (unter Zersetzung). Löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aceton. — $C_{18}H_{24}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Orangerothe Prismen. Schmelzp.: 210—211°. Schwer löslich in Wasser und ver-

dünnter Salzsäure. — $C_{18}H_{24}N_2.H_2SO_4$. Hygroskopische Krystalle. Schmelzp.: 188—189°. — Diacetat $C_{18}H_{24}N_2.2C_2H_4O_2$. Nadeln.

Bisbromäthylat $C_{18}H_{24}N_2.2C_2H_5Br$. Krystalle. Schmelzp.: 224—225°. Löslich in Alkohol und Wasser (T., *C. r.* **128**, 1405).

Bisjodäthylat $C_{18}H_{24}N_2.2C_2H_5J$. Schmelzp.: 228—230° (unter Zersetzung) (T.).

Dinitro-Tetramethyldiaminodiphenyläthan $C_{18}H_{22}O_4N_4 = C_{18}H_{22}(NO_2)_2N_2$. Prismatische gelbe Krystalle. Schmelzp.: 195—196°. Löslich in Eisessig (T., *C. r.* **128**, 1405).

Verbindung $N{<}^{C(CH_3):CH}_{CH:(CH_3)C}{>}N$ (mit C_6H_4, $CCl(CH_3)$, C_6H_4) *s. Hptw. Bd. IV, S. 1046, Z. 1 v. o.*

17) ***2,2'-Diamino-4,4'-Dimethylbiphenyl*** $H_3C\cdot C_6H_3(NH_2)-C_6H_3(NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus der entsprechenden Dinitroverbindung durch Zinn und Salzsäure (v. Niementowski, *B.* **34**, 3332). — Stäbchen und Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in organischen Mitteln, ausser Ligroïn, sehr wenig in Wasser. Die Salze mit Mineralsäuren sind leicht löslich.

2,2'-Diformylderivat $C_{16}H_{16}O_2N_2 = [CHO.NH.C_6H_3(CH_3)-]_2$. Nadeln. Schmelzpunkt: 185 187°. Sehr wenig löslich in Aether, löslich in Alkohol (v. Niementowski, *B.* **34**, 3333).

2,2'-Diacetylderivat $C_{18}H_{20}O_2N_2 = [CH_3.CO.NH.C_6H_3(CH_3)-]_2$. Derbe Krystalle oder Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 189° (v. N., *B.* **34**, 3333).

Carbonylderivat $C_{15}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_3\cdot NH.CO.NH\cdot C_6H_3\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Diamin und Harnstoff bei 200° (v. N., *B.* **34**, 3334). — Weisse Nadeln mit ½ Mol. $C_2H_4O_2$ aus Eisessig. Verwittert an der Luft. Schmelzp.: 339°. Sublimirt von 130°. Sehr wenig löslich in organischen Mitteln, ausser heissem Eisessig.

2,2'-Dibenzoylderivat $C_{28}H_{24}O_2N_2 = [C_6H_5.CO.NH.C_6H_3(CH_3)-]_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 170° (v. N., *B.* **34**, 3333).

18) ***4-Methyl-2-p-Aminophenäthylpyridin:*** $NC_5H_3(CH_3)\cdot CH_2.CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$

2¹,2²-Dibromderivat, p-Amino-γ-methyl-α-stilbazol-Dibromid (vgl. S. 668) $C_{14}H_{14}N_2Br_2 = NC_5H_3(CH_3).CHBr.CHBr.C_6H_4.NH_2$. Kryställchen aus Alkohol. Zersetzt sich bei 157° (Knick, *B.* **35**, 2793).

2²-Oxyderivat, p-Aminophenyl-α,γ-Lutidylalkin $C_{14}H_{16}ON_2 = NC_5H_3(CH_3).CH_2.CH(OH).C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch Reduction von p-Nitrophenyl-α,γ-Lutidylalkin (S. 227) mit Sn + HCl (K., *B.* **35**, 2792). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, kaum löslich in Wasser. — $C_{14}H_{16}ON_2.HCl.2HgCl_2$. Nädelchen. Schmelzp.: 236°. — $(C_{14}H_{16}ON_2.HCl)_2PtCl_4$. Orangerothe Nädelchen. Schmelzpunkt: 222° (unter Zersetzung).

19) ***α,α,α',α'-Tetramethyl-γ-Bipyridyl:***

```
    C ——————————— C
HC    CH      HC    CH
H3C.C    C.CH3  H3C.C    C.CH3
    N           N
```

B. Durch 8—10-stdg. Erhitzen von 2,6 Dimethylpyridin (S. 102) mit Natrium auf 180—200° (unter Entwickelung von Wasserstoff und Stickstoff) (Huth, *B.* **31**, 2280; **32**, 2209). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 148 149°. Leicht löslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Wird von $KMnO_4$ zu γ-Bipyridyl-α,α,α',α'-Tetracarbonsäure (S. 661—662) oxydirt. — $C_{14}H_{16}N_2.2HCl$. Nadeln aus Alkohol, die bei 260° noch nicht schmelzen. — $C_{14}H_{16}N_2.2HCl.2HgCl_2$. Blättchen oder Spiesse, die bei 280° verkohlen. — $C_{14}H_{16}N_2.H_2PtCl_6$. Rothgelbe Nadeln aus Wasser, die bei 280° noch nicht schmelzen. — $C_{14}H_{16}N_2.2HAuCl_4$. Nadeln. Zersetzt sich bei 216° unter Aufschäumen nach vorhergehender Schwärzung. — $C_{14}H_{16}N_2.HBr$. Kryställchen aus Alkohol. — $C_{14}H_{16}N_2.HJ$. Krystallinischer Niederschlag (aus Alkohol + Aether), der sich bei 270° bräunt. — $C_{14}H_{16}N_2.HNO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Wasserhelle Prismen (aus viel Alkohol). Schmelzp.: 145°. Das wasserfreie Salz schmilzt noch nicht bei 280°. — $C_{14}H_{16}N_2.2H_2SO_4$. Derbe Krystalle aus Alkohol, die bei 265° unter Bräunung schmelzen. — Pikrat $C_{14}H_{16}N_2.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Wasser, die sich von 230° ab schwärzen und bei 273° aufschäumen. — $C_{14}H_{16}N_2.AgNO_3$. Weisser krystallinischer Niederschag, der sich bei 250° schwärzt.

7. *Basen $C_{15}H_{18}N_2$ (S. 983—985).

2) *4,4-Diamino-3,3-Dimethyldiphenylmethan, *Diaminoditolylmethan* $CH_2(C_6H_3(CH_3)NH_2)_2$ (S. 984). *B.* Beim Erhitzen von Anhydroformaldehydanilin (vgl. Bd. II, S. [illegible]) mit o-Toluidin und dessen Chlorhydrat auf 100° (Höchster Farbw., D.R.P. [illegible]; *Frdl.* II, 5?; III, 65). Aus [illegible]-p-Toluidino-4-Aminoxylol(1.3) (S. 418) und o-Toluidin durch Erwärmen mit wässeriger Salzsäure (H. F., D.R.P. 107718; *C.* **1900** I, 1110). — Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). Schmelzp.: 149°.

Dimethyldiaminoditolylmethan $C_{17}H_{22}N_2 = CH_2(C_6H_3(CH_3)NH.CH_3)_2$. *B.* Man leitet Salzsäuregas in das Gemisch von 1 Mol. Formaldehyd und 2 Mol. Methyl-o-Toluidin (vgl. Bd. II, S. 247) (Green, Bl[illegible], *A.* **304**, 114; D.R.P. 67475, *Frdl.* III, 9?). — Krystallblättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: 87°.

Monoäthyldiaminoditolylmethan $C_{17}H_{22}N_2 = H_2N.C_6H_3(CH_3).CH_2.C_6H_3(CH_3).NH.C_2H_5$. *B.* Aus [illegible]-p-Toluidino-4-Aminoxylol(1.3) (S. 418) und Aethyl-o-Toluidin (vgl. Bd. II, S. 248) (Höchster Farbw., D.R.P. 107718; *C.* **1900** I, 1110). — Dickflüssiges Oel, nicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Diäthyldiaminoditolylmethan $C_{19}H_{26}N_2 = CH_2[C_6H_3(CH_3).NH.C_2H_5]_2$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von 20 g Aethyl-o-Toluidin (vgl. Bd. II, S. 248) mit 10 g 40%-iger Formaldehydlösung und überschüssiger conc. Salzsäure auf 90—110° (Friedländer, Dinesmann, *M.* **19**, [illegible]). — Tafeln. Schmelzp.: 92—93°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Ligroin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 68004; *Frdl.* III, 91). Schmelzp.: 96° (F., D.). $Kp_{[illegible]}$: ca. [illegible]°. Leicht löslich in Benzol und Aceton, schwer in kaltem Alkohol und Aether, fast unlöslich in Ligroin. Die alkoholische Lösung wird von Jodwasser schwach grün, von Brom anfangs violett, dann grünlich gefärbt. — Platinsalz. Rothe Krystallchen. Schmelzp.: [illegible]° (unter Zersetzung).

Tetraäthyldiaminoditolylmethan $C_{23}H_{34}N_2 = CH_2[C_6H_3(CH_3).N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Beim mehrstündigen Erhitzen von Diäthyldiaminoditolylmethan (s. o.) mit (2 Mol.) C_2H_5J und Aetzkali am Rückflusskühler (F., D., *M.* **19**, 638). — Schwach gelb gefärbtes Oel. Kp_{20}: ca. 235—245°.

S. 984. Z. 7 v. u. statt: „$C_{15}H_{18}N_2SO_4$" lies: „$C_{15}H_{19}N_2S_2O_6$".

5) *Dimethyl-Bisaminophenylmethan* $(CH_3)_2C(C_6H_4.NH_2)_2$ (S. 984). *Dimethyl-Tetramethyldiaminodiphenylmethan $C_{19}H_{26}N_2 = (CH_3)_2C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (S. 984) [*B.* .... (Döbner, *B.* **12**, 813)], vgl. auch Soc. St. Denis, D.R.P. 32095, *Frdl.* I, 69).

S. 984. Z. 24 v. o. statt: „723" lies: „743".

6) *4,6'-Diamino-3,3'-Dimethyldiphenylmethan* $C_6H_3(NH_2)(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}C_6H_3(CH_3)\text{-}NH_2$.

B. Aus [illegible]-p-Toluidino-6-Aminoxylol(1.3) (S. 418) und o-Toluidinchlorhydrat (Höchster Farbw., D.R.P. 107718; *C.* **1900** I, 1110). — Schmelzp.: 88°.

7) *x-Piperidinomethylchinolin* $NC_9H_6.CH_2.NC_5H_{10}$. x-Piperidinomethyl-8-Oxychinolin $C_{15}H_{18}ON_2 = NC_9H_5(OH).CH_2.NC_5H_{10}$. *B.* Durch 6-stdg. Kochen von 8-Oxychinolin (S. [illegible]), Piperidin und Formaldehyd in Alkohol (Bayer & Co., D.R.P. 92309; *Frdl.* IV, 104). — Krystalle aus Ligroin. Schmelzp.: 117°.

8) *2-o-Aminophenäthyl-5-Aethylpyridin* $H_5C_2\text{-}C_5H_3N\text{-}CH_2.CH_2.C_6H_4.NH_2$.

Oxyderivat, o-Aminophenyl-5'-Aethyl-α-pikolylalkin $C_{15}H_{18}ON_2 = NC_5H_3(C_2H_5).CH_2.CH(OH).C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch Reduction des o-Nitrophenyl-5'-Aethyl-α-pikolylalkins (S. [illegible]) mit Zinn oder Eisen in salzsaurer Lösung (Ausbeute gering) (Castner, *B.* **34**, [illegible]). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Wasser). Schmelzp.: 76°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. — $C_{15}H_{18}ON_2.HCl$. Krystallinischer Niederschlag (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 85°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser, unlöslich in Aether. — $(C_{15}H_{18}ON_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe sternförmige Krystalle. Schmelzp.: 1[illegible]°. — $C_{15}H_{18}ON_2.HAuCl_4$. Rothe rosettenförmige Krystalle. Schmelzp.: 111°. Leicht löslich in Alkohol und verdünnter Salzsäure.

8. *Basen $C_{16}H_{20}N_2$ (S. 985).

1) *4,4'-Diamino-3,3'-Diäthylbiphenyl* $(NH_2)^4.C_6H_3(C_2H_5)^3.C_6H_3(C_2H_5)^3(NH_2)^4$ (S. 985). *B.* Aus o-Nitroäthylbenzol (vgl. Bd. II, S. 5?) durch Reduction mit Zinkstaub

und alkoholischem Kali und Einfliessenlassen des Reductionsgemisches in verdünnte Salzsäure. Ausbeute: ca. 68% (G. SCHULTZ, FLACHSLÄNDER, *J. pr.* [2] **66**, 163). — Lässt sich tetrazotiren und zu substantiven Farbstoffen kuppeln, die farbschwächer, aber licht- und säureechter als die Tolidinderivate sind. — $C_{16}H_{20}N_2.2HCl$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol. — Monopikrat $C_{16}H_{20}N_2.C_6H_3O_7N_3$. Nädelchen. Zersetzt sich bei 225—230°. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Dipikrat $C_{16}H_{20}N_2.2C_6H_3O_7N_3$. Blättchen (aus pikrinsäurehaltigem Alkohol. Zersetzt sich gegen 225°. Leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol. Verliert beim Umkrystallisiren aus reinem Alkohol Pikrinsäure und geht über in das Monopikrat.

Base $C_{16}H_{20}N_2$, vielleicht Aminodiäthyldiphenylamin $C_2H_5.C_6H_4.NH.C_6H_3(C_2H_5).NH_2$. *B.* Als Nebenproduct bei der Darstellung des Diaminodiäthylbiphenyls aus o-Nitroäthylbenzol (vgl. oben) (G. SCH., FL., *J. pr.* [2] **66**, 168). — Zäher amorpher Syrup. — $C_{16}H_{20}N_2.2HCl$. Blättchen. Schwer löslich in Alkohol. Die wässerige Lösung wird mit $FeCl_3$ blaugrün. — Pikrat $C_{16}H_{20}N_2.C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Blättchen aus Alkohol. Zersetzt sich bei 235—240°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Wasser.

Monobenzalverbindung $C_{23}H_{24}N_2$ der Base $C_{16}H_{20}N_2$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 110—112°. Löslich in Alkohol und Benzol (G. SCH., FL., *J. pr.* [2] **66**, 168).

Dibenzalderivat des 4,4'-Diamino-3,3'-Diäthylbiphenyls $C_{30}H_{28}N_2 = [-C_6H_3(C_2H_5).N:CH.C_6H_5]_2$. *B.* Aus Diaminodiäthylbiphenyl und Benzaldehyd in siedendem Alkohol (G. SCHULTZ, FLACHSLÄNDER, *J. pr.* [2] **66**, 164). — Gelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 124—125°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

8a. 4,4'-Diamino-3,5,3',5'-Tetramethyldiphenylmethan $C_{17}H_{22}N_2 = CH_2[C_6H_2(CH_3)_2.NH_2]_2$. *B.* Entsteht in Form seines salzsauren Salzes beim Erwärmen von v-m-Xylidin (Spl. Bd. II, S. 309) mit der berechneten Menge Formaldehyd und dem gleichen Gewicht conc. Salzsäure (mit 3 Thln. Wasser verdünnt) (FRIEDLÄNDER, BRAND, *M.* **19**, 640). — Weisse Nadeln, die an der Luft sich violettroth färben. Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Solventien, sehr wenig in Wasser und Ligroïn. Bleisuperoxyd färbt die essigsaure Lösung violett.

Diacetylderivat $C_{21}H_{26}O_2N_2 = CH_2[C_6H_2(CH_3)_2.NH.C_2H_3O]_2$. Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: über 280°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Xylol. Am Licht sich röthend (FR., BR., *M.* **19**, 640).

10a. Dicamphenpyrazin $C_{20}H_{28}N_2$ =

```
     CH.———C—N—C———C(CH3)
H2C   |     |   |  ||   |      CH2
    C(CH3)2 |   |  |  C(CH3)2
H2C   |     C—N—C       |      CH2
      C ———————————— CH
      |
     CH3
```

B. Aus Dihydrodicamphenpyrazin (S. 625) durch saure Oxydationsmittel (HNO_3, HNO_2, $FeCl_3$ u. s. w.) (DUDEN, PRITZKOW, *A.* **307**, 223). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 157°. Kp_{748}: 326°. Aus neutraler, saurer und alkalischer Lösung mit Wasserdampf leicht flüchtig. Schwache Base. Löslich in conc. Säuren, durch Wasser unverändert fällbar. Wird durch siedende Salpetersäure und conc. Schwefelsäure nicht angegriffen. Zinn + Salzsäure liefert die Dihydrobase zurück. — $C_{20}H_{28}N_2 + 2HgCl_2$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Zersetzt sich bei 248°. — Goldsalz. Zersetzt sich bei 240°. — Silbernitratdoppelsalz. Dünne Täfelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: über 270°.

Jodmethylat $C_{20}H_{28}N_2.CH_3J + H_2O$. Lange gelbliche Nadeln aus Wasser. Verliert über H_2SO_4 das H_2O und färbt sich dabei citronengelb. Beim Schmelzen und Erhitzen mit Alkalien wird Dicamphenpyrazin zurück gebildet. Silberoxyd giebt eine stark alkalische Lösung, die mit $PtCl_6H_2$ einen orangefarbenen Niederschlag des Salzes $(C_{20}H_{28}N_2.CH_3Cl)_2PtCl_4$ [Prismen, über 260° sich zersetzend] liefert (D., PR., *A.* **307**, 226).

S. 986, Z 18 v. o. die Structurformel muss lauten: „$C_{17}H_{23}.C\!\ll\!{N.C(CH_3) \atop N:C(OH)}\!\gg\!C.CH_2.C_6H_5$".

*Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-12}N_2$ (*S. 986—991*).

I. *Säuren $C_{11}H_8O_2N_2$ (*S. 986*).

3) ***Pyridazin-3-p-Benzoësäure, 3-p-Carboxyphenylpyridazin*** $HO_2C.C_6H_4.C\!\ll\!{CH:CH \atop N——N}\!\gg\!CH$. *B.* Durch Oxydation von p-Tolylpyridazin mittels $KMnO_4$ in alkalischer Lösung (KATZENELLENBOGEN, *B.* **34**, 3836). — Nädelchen (aus absolutem Alkohol).

Leicht löslich in Eisessig, löslich in Aether, Ligroïn und Essigester, sehr wenig in Wasser. Schmilzt bei 270° noch nicht. — $Ag.C_{11}H_7O_2N_2$.

4) ***3-Phenylpyridazincarbonsäure(6)*** $CO_2H.C{<}^{CH.CH}_{N\;\;\;\;\;N}{>}C.C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von 3-Methyl-6-Phenylpyridazin mit verdünnter Salpetersäure bei 150—160° (PAAL, DENCKS, *B.* **36**, 494). — Weisse Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 130—131°. — Silbersalz. Weisse Blättchen.

5) ***2-Phenylpyrimidincarbonsäure(6)*** $C_6H_5.C{<}^{N\text{———}CH}_{N:C(CO_2H)}{>}CH$. **2-Phenyl-5-Chlorpyrimidincarbonsäure(6)** $C_{11}H_7O_2N_2Cl = C_6H_5.C_4HN_2Cl.CO_2H$. *B.* Das Benzamidinsalz bildet sich bei 1-stdg. Kochen einer Chloroformlösung der Mucochlorsäure mit Benzamidin (KUNCKELL, ZUMBUSCH, *B.* **35**, 3168). — Gelbliche Flocken. Schmelzp.: 164°. Spaltet bei 170° CO_2 ab. Leicht löslich in heissem Alkohol, schwerer in Wasser. — $Ba(C_{11}H_6O_2N_2Cl)_2$. Nadeln. — Benzamidinsalz $C_{11}H_7O_2N_2Cl.C_7H_8N_2$. Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 230—231°.

2-Phenyl-5-Brompyrimidincarbonsäure(6) $C_{11}H_7O_2N_2Br = C_6H_5.C_4HN_2Br.CO_2H$. *B.* Das Benzamidinsalz entsteht bei 1-stdg. Einwirkung von Benzamidin auf Mucobromsäure in siedendem Chloroform (K., Z., *B.* **35**, 3165). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 159° (unter CO_2-Entwickelung). — $Ba(C_{11}H_6O_2N_2Br)_2$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. — Benzamidinsalz $C_{11}H_7O_2N_2Br.C_7H_8N_2$. Nädelchen (aus viel Wasser). Schmelzp.: 228°.

2-Phenyl-5,x-Dibrompyrimidincarbonsäure(6) $C_{11}H_6O_2N_2Br_2 = C_6H_5.C_4N_2Br_2.CO_2H$. *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen der 2-Phenyl-5-Brompyrimidincarbonsäure(6) (s. o.) mit Brom in Chloroform auf 100—110° (K., Z., *B.* **35**, 3166). — Schmelzp.: 148°.

6) ***2-Phenylpyrazincarbonsäure(3)*** $C_6H_5.C{<}^{C(CO_2H):N}_{N\text{———}CH}{>}CH$. Monoklin (FOCK, *Z. Kr.* **33**, 488).

2. *Säuren $C_{11}H_8O_3N_2$ (*S. 986—988*).

S. 987, Z. 6 v. o. statt: „$C_{17}H_{14}N_4O_3$" lies: „$C_{18}H_{14}N_4O_3$".

S. 987, Z. 23 v. u. füge hinzu: „$Ag.C_{19}H_{11}N_2O_3$. Niederschlag".

3) ****2-Phenyl-6-Oxypyrimidincarbonsäure(4)*** $C_6H_5.C{<}^{N:C(CO_2H)}_{N\;\;\;C(OH)}{>}CH$ (*S. 987 bis 988*). **2-p-Nitrophenyl-6-Oxypyrimidincarbonsäure(4)** $C_{11}H_7O_5N_3 = NO_2.C_6H_4.C{<}^{N:C.CO_2H}_{N.C.OH}{>}CH$. *B.* Durch 24-stdg. Einwirkung von Natronlauge auf den bei der Condensation von p-Nitrobenzamidin mit Oxalessigester sich abscheidenden Krystallkuchen, welcher das p-Nitrobenzamidid der Säure enthält (RAPPEPORT, *B.* **34**, 1988). — Mikroskopische Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 261—262° (unter Zersetzung). Kaum löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol. — $Ba.C_{11}H_5O_5N_3$. Krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in heissem Wasser. Wird von verdünnter Essigsäure in das Salz $Ba(C_{11}H_6O_5N_3)_2$ (Krystalle aus Wasser) umgewandelt.

4a. Benzo-β-Ketopentamethylenazincarbonsäure, Phenazin der Cyclopentantrion(2,3,5)-Carbonsäure(1)

$C_{12}H_8O_3N_2 = C_6H_4{<}^{N:C.CH_2}_{N:C.CH.CO_2H}{>}CO$ oder $C_6H_4{<}^{N:C.CH_2}_{N:C.C.CO_2H}{>}C.OH$. *B.* Durch Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat auf Chinoxalindiessigsäurediäthylester (vgl. S. 629) in alkoholischer Lösung (THOMAS-MAMERT, STRIEBEL, *Bl.* [3] **25**, 718). — Goldgelbe Nadeln aus Alkohol. Zersetzt sich bei etwa 200° ohne zu schmelzen. Löslich in Chloroform, Eisessig, Aceton und Benzol, sehr wenig löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Ligroïn. Löslich in conc. Schwefelsäure mit brauner Färbung, die auf Zusatz von Wasser einer grünen Fluorescenz Platz macht. Spaltet selbst bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure keine CO_2 ab.

Aethylester $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_{12}H_7N_2O_3(C_2H_5)$. *B.* Durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat auf Chinoxalindiessigsäurediäthylester (S. 629) (TH.-M., ST., *Bl.* [3] **25**, 714). — Goldgelbe Nadeln aus Chloroform. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in den organischen Lösungsmitteln zu einer blau fluorescirenden Lösung, löslich in conc. Schwefelsäure mit orangerother Farbe. Liefert kein Hydrazon oder Oxim, spaltet selbst bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure keine CO_2 ab und

condensirt sich mit Benzaldehyd erst nach Zusatz von etwas Piperidin. Bildet mit Essigsäureanhydrid kein Acetylderivat. Geht beim Kochen mit Sodalösung in Lösung, indem das Natriumsalz des Chinoxalindiessigsäuremonoäthylesters (S. 629) entsteht. — $Na.C_{14}H_{11}O_4N_2$. Grünlich gelbe Nadeln. Verwandelt sich in Berührung mit Wasser in das Natriumsalz des Chinoxalindiessigsäuremonoäthylesters.

5a. Tetraoxy-Bipyridyldicarbonsäure $C_{12}H_8O_8N_2$ = Formel I (s. u.).

```
              Formel I                             Formel II
      CO2H               CO2H               CO2H             CO2H
     /‾‾‾\______        /‾‾‾\           ON·/‾‾‾\______      /‾‾‾\·NO
HO·|      |·OH   HO·|      |·OH       HO·|      |·O—O·|      |·OH
     \ N /               \ N /               \ N /            \ N /
```

Dinitrosodihydroxydioxy-β,β'-Bipyridyldicarbonsäure $C_{12}H_6O_{10}N_4$ = Formel II (s. o.), *s. Spl. Bd. I, S. 789, Z. 2 v. u.*

6. *Säuren $C_{14}H_{12}O_3N_2$ (*S. 990*).

1) ***4-Methyl-2-Phenyl-6-Oxypyrimidinessigsäure(5)*** (*S. 990*). *Succinbenzimidid (*S. 990, Z. 11 v. o.*) *s. Hptw. Bd. IV, S. 958.*

8) ***Phenylallenylazoximpropenylcarbonsäure*** $C_6H_5.CH:CH.C{<}^{N.O}_{N}{>}C.CH_2.CH_2.CO_2H$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1409; Formelberichtigung s. Spl. Bd. II, S. 852.*

6a. 1,3,4-Tolu-β-Ketopentamethylenazincarbonsäure $C_{13}H_{10}O_3N_2$ =

$CH_3.C_6H_3{<}^{N:C.CH_2}_{N:C.CH.CO_2H}{>}CO$. *B.* Analog der Benzo-β-Ketopentamethylenazincarbonsäure (S. 660) (THOMAS-MAMERT, STRIEBEL, *Bl.* [3] **25**, 721). — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 220°.

Aethylester $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_{13}H_9N_2O_3(C_2H_5)$. *B.* Analog dem Benzo-β-Ketopentamethylenazincarbonsäureäthylester (S. 660—661) (TH.-M., ST., *Bl.* [3] **25**, 721). — Zersetzt sich bei 200°, ohne zu schmelzen.

6b. Trimethylenchinoxalindicarbonsäure, Phenazin der Cyclopentandion(4,5)-Dicarbonsäure(1,3) $C_{13}H_{10}O_4N_2 = CH_2{<}^{CH(CO_2H).C:N}_{CH(CO_2H).C:N}{>}C_6H_4$.

Diäthylester $C_{17}H_{18}O_4N_2 = CH_2{<}^{CH(CO_2.C_2H_5).C:N}_{CH(CO_2.C_2H_5).C:N}{>}C_6H_4$. *B.* Durch Erwärmen des Cyclopentandion(4,5)-Dicarbonsäure(1,3)-Esters (Spl. Bd. I, S. 422, Z. 9 v. o., vgl. Berichtigung im Spl. Bd. I, S. 859) mit o-Phenylendiamin in Alkohol (DIECKMANN, *B.* **35**, 3208). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 204°. Leicht löslich in Chloroform, sonst schwer löslich. Die Lösungen fluoresciren grün; Lösungen in conc. Schwefelsäure oder Salzsäure roth, nach Zusatz von Wasser farblos.

7a. Methotrimethylenchinoxalindicarbonsäure $C_{14}H_{12}O_4N_2$ =

$CH_3.CH{<}^{CH(CO_2H).C:N}_{CH(CO_2H).C:N}{>}C_6H_4$.

Diäthylester $C_{18}H_{20}O_4N_2 = CH_3.CH{<}^{CH(CO_2.C_2H_5).C:N}_{CH(CO_2.C_2H_5).C:N}{>}C_6H_4$. *B.* Aus dem 1-Methylcyclopentandion(3,4)-Dicarbonsäure(2,5)-Ester (Spl. Bd. I, S. 422) und o-Phenylendiamin in Alkohol (DIECKMANN, *B.* **32**, 1932). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 160—161°. Die Lösungen in organischen Solventien fluoresciren grünblau. Lösungen in conc. Mineralsäuren sind roth.

7b. γ-Bipyridyl-α,α,α',α'-Tetracarbonsäure $C_{14}H_8O_8N_2$ =

```
            C ———————————————— C
         /     \\            //     \
       HC        CH        HC        CH
       ||        |          |        ||
HO2C.C          C.CO2H  HO2C.C         C.CO2H
         \    N  /             \  N  /
```

B. Durch Oxydation von α,α,α',α'-Tetra-

methyl γ-Bipyridyl (S. 657) mit $KMnO_4$ bei 45° (HEUSER, *B.* **31**, 2292). — Nadeln (aus sehr verdünnter Salpetersäure) (H., *B.* **32**, 2211). Giebt beim Erhitzen mit Eisessig auf 200° γ-Bipyridyl (S. 691). — $Ca_2.C_{14}H_4O_8N_2$. Unlöslicher krystallinischer Niederschlag. — $Ba_2.C_{14}H_4O_8N_2$. Unlöslicher Niederschlag. — $Cu_2.C_{14}H_4O_8N_2$. Amorpher grüner Niederschlag.

8a. Säure $C_{15}H_{16}O_4N_2$

Aethylester, Pyrazolon aus β₁-Methylphenylcyclohexanolondicarbonsäureester $C_{17}H_{20}O_4N_2$ =

$$\begin{array}{c} \qquad\qquad N \quad NH\!>\!CO \\ CH_3 \quad \; C \quad CH \\ CH_2.C(OH).CH.CH.C_6H_5 \\ CO_2.C_2H_5 \end{array}$$

B. Aus β₁ (und β₂-) sowie α₁-Methylphenylcyclohexanolondicarbonsäureester (1 Mol.) (früher als β₁- bezw. β₂- und α₁-Benzylidenbisacetessigester, Spl. Bd. II, S. 1175, aufgefasst) und Hydrazinhydrat (2 Mol.) in alkoholischer Lösung beim Erwärmen (RABE, ELZE, *A.* **323**, 104). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 257° (Zersetzung). Löslich in verdünnten Säuren und Alkalien.

Nitroderivate des Aethylesters, Pyrazolone aus Methyl-Nitrophenylcyclohexanolondicarbonsäureestern $C_{17}H_{19}O_6N_3$. a) m-Nitroderivat. *B.* Aus 1 Mol. Methyl-m-Nitrophenylcyclohexanolondicarbonsäureester (früher als m-Nitrobenzylidenbisacetessigester, Spl. Bd. II, S. 1176, aufgefasst) und 2 Mol. Hydrazinhydrat in absolut-alkoholischer Lösung beim Erwärmen (R., E., *A.* **323**, 105). — Prismen. Schmelzp.: etwa 260° (Zersetzung). Giebt ein schwer lösliches Sulfat und Natriumsalz.

b) p-Nitroderivat. *B.* Aus β₁-Methyl-p-Nitrophenylcyclohexanolondicarbonsäureester (früher als p-Nitrobenzylidenbisacetessigester, Spl. Bd. II, S. 1176, aufgefasst) und Hydrazinhydrat (2 Mol.) in alkoholischer Lösung beim Erhitzen (R., E., *A.* **323**, 106). — Rhombische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: etwa 280° (Zersetzung).

Isomeres Pyrazolon aus β₂-Methylphenylcyclohexanolondicarbonsäureester $C_{17}H_{20}O_4N_2$. *B.* Aus β₂-Methylphenylcyclohexanolondicarbonsäureester (früher als β₂-Benzylidenbisacetessigester, Spl. Bd. II, S. 1175, aufgefasst) und überschüssigem Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung beim Erwärmen (R., E., *A.* **323**, 104). — Weisse Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 140°.

Pyrazolon aus β₂-Methyl-p-Nitrophenylcyclohexanolondicarbonsäureester $C_{17}H_{19}O_6N_3$. *B.* Aus β₂-Methyl-p-Nitrophenylcyclohexanolondicarbonsäureester und überschüssigem Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung beim Erwärmen (R., E., *A.* **323**, 106). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei etwa 260° unter Zersetzung.

9. *Säuren $C_{15}H_{14}O_4N_2$ (*S. 991*).

2) ***Dimethotrimethylenchinoxalindicarbonsäure*** $(CH_3)_2C<\begin{matrix}CH(CO_2H).C:N\\CH(CO_2H).C:N\end{matrix}>C_6H_4$.

Dimethylester $C_{17}H_{18}O_4N_2 = C_{15}H_{12}N_2O_4(CH_3)_2$. *B.* Aus dem 1,1-Dimethylcyclopentandion(3,4)-Dicarbonsäure(2,5)-Dimethylester (Spl. Bd. I, S. 423) und o-Phenylendiamin in Methylalkohol (DIECKMANN, *B.* **32**, 1934). — Gelbe Blättchen aus Methylalkohol. Schmelzpunkt 187—188°.

10a. Säuren $C_{16}H_{12}O_6N_2$.

1) ***α-Dipyridoylbernsteinsäure*** Formel I (s. u.). **Diäthylester** $C_{20}H_{20}O_6N_2 = [NC_5H_4.CO.CH(CO_2C_2H_5)-]_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des α-Pyridoylessigesters (S. 118) und Jod in alkoholisch-ätherischer Lösung (PINNER, *B.* **34**, 4239). — Rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 117°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. — $C_{20}H_{20}O_6N_2.H_2PtCl_6$. Orthorhombische Tafeln. Schmelzp.: 217°.

Formel I

$$\left[\begin{array}{c}\text{(Pyridinring, N in α)}\\ \qquad\qquad CO.CH(CO_2H)-\end{array}\right]_2$$

Formel II

$$\left[\begin{array}{c} CO.CH(CO_2H)- \\ \text{(Pyridinring, N in γ)} \end{array}\right]_2$$

2) ***γ-Dipyridoylbernsteinsäure*** Formel II (s. o.). **Diäthylester** $C_{20}H_{20}O_6N_2 = [NC_5H_4.CO.CH(CO_2C_2H_5)-]_2$. *B.* Analog der α-Verbindung (s. o.) (PINNER, *B.* **34**, 4250). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 197°.

*Ketone der Basen $C_nH_{2n-12}N_2$ (*S. 991*).

Pyrazol aus I-Methyl-3-Phenyl-2,4-Diacetocyclohexanol(I)-on(5) $C_{17}H_{20}O_2N_2$ =

$$\begin{array}{c} N \quad NH \\ CH_3-\overset{\cdot\cdot}{C}-C \gt C.CH_2 \\ CH_2.C(OH).CH.CH.C_6H_5 \\ CO.CH_3 \end{array}$$

B. Aus Methylphenyldiacetocyclohexanolon (1 Mol.) (früher als Benzalbisacetylaceton, Spl. Bd. III, S. 246, aufgefasst) und Hydrazinhydrat (2 Mol.) in alkoholischer Lösung beim Erhitzen (RABE, ELZE, *A.* **323**, 111). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 220° (Zersetzung).

m-Dibenzoylbenzidin $C_{26}H_{20}O_2N_2$ = $[H_2N.C_6H_3(CO.C_6H_5)-]_2$. *B.* Durch Umlagerung des m-Hydrazobenzophenons, welches durch elektrolytische Reduction von m-Nitrobenzophenon (Spl. Bd. III, S. 146) gewonnen werden kann (ELBS, WOGRINZ, *Z. El. Ch.* **9**, 431). — Hellgelber Firniss.

I. *Basen $C_nH_{2n-14}N_2$ (*S. 991—997*).

2. *Basen $C_{11}H_8N_2$ (*S. 991*).

1) ***Methenyl-1,2-Naphtylendiamin, α,β-Naphtimidazol:*** (*S. 991*). *Darst.* Durch 10-stdg. Erhitzen von salzsaurem 1,2-Naphtylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 917) mit wasserfreier Ameisensäure und deren Natriumsalz auf 130—140° (O. FISCHER, *B.* **32**, 1313). — Wird von CrO_3 in Eisessig zu Benzimidazoldicarbonsäure(4,5) (S. 596) oxydirt. Giebt mit Natrium + Alkohol ein Tetrahydroproduct. Beim Erhitzen mit C_2H_5J + Alkohol entsteht α-Aethylnaphtimidazol (S. 623) (O. F., *B.* **34**, 931). Wird bei Behandlung mit Benzoylchlorid + Alkali benzoylirt, ohne Aufspaltung zu erleiden. — $(C_{11}H_8N_2.HCl)_2PtCl_4$. — $C_{11}H_8N_2.HAuCl_4$. Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 269°. — Formiat $C_{11}H_8N_2.CH_2O_2$. Nadeln aus Alkohol. Leicht löslich in Wasser.

α-N-Methylderivat, α-Methylnaphtimidazol $C_{12}H_{10}N_2$ = $C_{10}H_6<\substack{N(CH_3)(\alpha)\\N}>CH$. *B.* Durch 3—4-stdg. Erhitzen von α,β-Naphtimidazol mit CH_3J und Methylalkohol auf 100° und Kochen des Products mit Kalilauge (O. F., REINDL, FEZER, *B.* **34**, 933). — Nadeln (aus Aether oder verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 88°. — $(C_{12}H_{10}N_2.HCl)_2PtCl_4$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schwer löslich.

α-Aethylnaphtimidazol $C_{13}H_{12}N_2$ = $C_{10}H_6<\substack{N(C_2H_5)(\alpha)\\N}>CH$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von α,β-Naphtimidazol mit C_2H_5J und Alkohol auf 110° und Erwärmen des öligen Products mit verdünnter Kalilauge (O. F., R., FE., *B.* **34**, 932). — Säulen aus Aether. Schmelzp.: 129—130°. Die ätherische Lösung fluorescirt blau. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 162°. Schwer löslich. — $(C_{13}H_{12}N_2.HCl)_2PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln aus Alkohol.

β-Aethylnaphtimidazol $C_{13}H_{12}N_2$ = $C_{10}H_6<\substack{N\\N(C_2H_5)(\beta)}>CH$. *B.* Durch 6—8-stdg. Kochen von 2-Aethyl-1,2-Naphtylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 917) mit dem doppelten Gewicht Ameisensäure (O. F., R., FE., *B.* 34, 934). — Hellgelbes Oel. — $C_{13}H_{12}N_2.HCl$. Nadeln aus Alkohol. Bräunt sich gegen 210°, schmilzt bei 226° unter Zersetzung. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 182°. Schwer löslich.

Acetyl-α-Naphtimidazol $C_{13}H_{10}ON_2$ = $C_{10}H_6<\substack{N(CO.CH_3)\\N}>CH$. Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 153° (O. FISCHER, REINDL, FEZER, *B.* **34**, 933).

Benzoyl-α-Naphtimidazol $C_{18}H_{12}ON_2$ = $C_{10}H_6<\substack{N(CO.C_6H_5)\\N}>CH$. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 120° (O. F., R., FE., *B.* **34**, 934).

*Base $C_{22}H_{22}N_4$ (*S. 991*). *Der Artikel ist hier zu streichen. Vgl. S. 608.*

N,N'-Dimethylderivat des Oxymethenyl-1,2-Naphtylendiamins *s.* **N,N'-Dimethyl-1,2-Naphtylenharnstoff**, *S. 608.*

2) ***Naphtopyrazol*** [structure: CH.C.CH / CH.C.NH > N] **1,4-Diketotetrahydronaphtopyrazol** [structure: CO / CH.CH / CH.NH / CO > N] $C_{11}H_8O_2N_2$ =

B. Durch Kochen des aus α-Naphtochinon [illegible] und Diazomethan in kalter ätherischer Lösung entstehenden Niederschlags mit Eisessig [illegible] Lösung [illegible] 13, [illegible]. — Nädelchen aus Eisessig, die beim Erhitzen sublimiren und sich bei 28[illegible]° schwärzen. Sehr wenig löslich, ausser in Pyridin. Lösung in Alkalien [illegible]. Aus der Chloroformsuspension fällt Brom ein rothes krystallinisches Additionsproduct, das an der Luft wieder zerfällt.

5,6-Dioxy-1,4-Diketotetrahydronaphtopyrazol $C_{11}H_8O_4N_2$ = [structure: CO C.OH / HC HC C.OH / N / HN HC CH / CO CH] oder [structure: CO CH / HC HC CH / N / HN.HC C.OH / CO C.OH]. B. Durch Erwärmen der Diacetylverbindung [illegible] in Eisessig mit Salzsäure bis zur Flüssigkeit orange gefärbt erscheint (v. P., S., B. 33, [illegible]). — Orangerothe Nädelchen (aus Eisessig oder verdünntem Pyridin), die leicht sublimirbar sind. Schmelzp.: [illegible]°. Schwer löslich in Solventien mit gelbgrüner Fluorescenz. Lösung in conc. Schwefelsäure roth mit braungelber Fluorescenz. Lösung in Alkalien [illegible]. Das Triacetylderivat (s. u.) giebt durch Oxydation mit Salpetersäure Pyrazoldicarbonsäure [illegible].

5,6-Bisacetoxy-1,4-Diketotetrahydronaphtopyrazol $C_{15}H_{12}O_6N_2$ = $C_{11}H_6N_2O_2(O.CO.CH_3)_2$. B. Durch Zufügen von ätherischer Diazomethanlösung zu in $CHCl_3$ gelöstem Diacetyl[illegible] (Syst. No. [illegible]) (v. P., S., B. 33, [illegible]). — Nadeln aus Aceton. Schmelzp.: 17[illegible]°. Schwer löslich, ausser in Pyridin und heissem Eisessig. Alkalische Lösung [illegible].

Triacetylverbindung des 5,6-Dioxy-1,4-Diketotetrahydronaphtopyrazols $C_{17}H_{14}O_7N_2$ = $C_{11}H_5N_2O_2(O.CO.CH_3)_3$ [illegible]. B. Durch Lösen der [illegible]verbindung (s. o.) in der [illegible] Menge [illegible] und [illegible] mit [illegible] (v. P., S., B. 33, [illegible]). — [illegible] Nädelchen aus Eisessig, die bei 1[illegible]° zu einer orangefarbenen Flüssigkeit schmelzen. Sehr wenig löslich, ausser in Pyridin. Lösung in conc. Schwefelsäure [illegible], in wenig Alkali [illegible], in [illegible] Alkali [illegible].

Monobenzoylverbindung des 1,4-Diketotetrahydronaphtopyrazols $C_{18}H_{12}O_3N_2$ = [illegible]. Nadeln (aus [illegible] Alkohol). Schmelzp.: [illegible]°. Leicht löslich in $CHCl_3$ (v. P., S., B. 33, [illegible]).

Monoxim des 1,4-Diketonaphtodihydropyrazols $C_{11}H_7O_2N_3$ = [illegible] N.OH. Nädelchen (aus Eisessig oder Pyridin), die aus [illegible] Pyridin sich mit 1 Mol. H_2O abscheiden. Schmelzp.: [illegible]°. [illegible] Lösung [illegible] (v. P., S., B. 33, [illegible]).

Monophenylhydrazon des 1,4-Diketonaphtodihydropyrazols $C_{17}H_{12}ON_4$ = [illegible] N.NH.C_6H_5. [illegible] Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 27[illegible]° (unter Zersetzung). Schwer löslich. Lösung in conc. Schwefelsäure [illegible], in heissem wässerigen Alkalien [illegible], in [illegible] alkoholischer Natronlauge [illegible], nach Wasserzusatz braun (v. P., S., B. 33, [illegible]).

3. *Basen $C_{12}H_{10}N_2$ [illegible]

a) [illegible] [structure with NH and NH_2] [illegible]. Durch Reduction des [illegible] mit Zinn und verdünnter Salzsäure [illegible] 24, [illegible] durch alkoholisches [illegible] (1902 II, [illegible]). — Nädelchen aus Aceton. [illegible] unter Zersetzung [illegible]. Durch [illegible] Weisses Pulver. [illegible] in Wasser [illegible] Säuren. Färbt Lignin[illegible].

[illegible] $C_{14}H_{12}ON_2$ [illegible]. B. Neben der [illegible] mit Acetanhydrid [illegible]. — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 197° [illegible].

Triacetyl-3-Aminocarbazol $C_{18}H_{16}O_3N_2 = CH_3CO.N:C_{12}H_7.N(CO.CH_3)_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 172° (corr. 174,5°) (R., St., *B.* **34**, 1684).

Nitro-Diacetyl-3-aminocarbazol $C_{16}H_{13}O_4N_3$. *B.* Aus Triacetyl-3-Aminocarbazol (s. o.) durch HNO_3 in Eisessig (Ruff, Stein, *B.* **34**, 1684). — Nadeln. Schmelzp.: 197° (corr. 199,5°).

3) ****Aethenyl-1,2-Naphtylendiamin, μ-Methyl-α,β-Naphtimidazol***

$C_{10}H_6<{N \atop {H \atop N}}>C.CH_3$ (*S. 992*). *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen von 30 g salzsaurem 1,2-Diaminonaphtalin (S. 607—608) mit 22 g geschmolzenem Natriumacetat und 80—100 g Eisessig auf 130—140° (O. Fischer, Reindl, Fezer, *B.* **34**, 934). — Schmelzp.: 168—169°. Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich schwer in Aether. — $C_{12}H_{10}N_2.HCl$. Nädelchen. Schmilzt oberhalb 300°. — *$(C_{12}H_{10}N_2.HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$. Krystalle (aus Wasser oder verdünnter Salzsäure). Wird bei 110—120° wasserfrei. — $C_{12}H_{10}N_2.HAuCl_4$. Orangefarbene Nadeln.

S. 992, Z. 20 v. u. hinter 2160 füge hinzu: „Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von 4-Brom-2-Nitro-α-Acetnaphtalid mit Zinkstaub (Meldola, Soc. ***47****, 505)".*

S. 992, Z. 17 v. u. statt: „.... **4-Brom-2-Nitronaphtylen** ...." *lies:* „.... **4-Brom-x-Nitro-1,2-Naphtylen** ....".

S. 992, Z. 13—11 v. u. streiche den Passus: „Beim Behandeln .... 505)".

4-Jod-Aethenyl-1,2-Naphtylendiamin $C_{12}H_9N_2J = C_{10}H_5J<{NH \atop N}>C.CH_3$. *B.* Aethenyl-1,2,4-Triaminonaphtalin (vgl. Spl. zu Bd. IV, S. 1172) wird diazotirt und die Diazogruppe durch Jod ersetzt (Meldola, Phillips, *Soc.* **75**, 1016). — Weissliche Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 248° (unter Zersetzung). Löslich in verdünntem Alkali.

N-μ-Dimethyl-α,β-Naphtimidazol $C_{13}H_{12}N_2 = C_{10}H_6<{N(CH_3) \atop N}>C.CH_3$. *B.* Aus μ-Methyl-α,β-Naphtimidazol und CH_3J in Methylalkohol bei 100° (O. Fischer, Reindl, Fezer, *B.* **34**, 935) — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 143—144°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Benzol.

Aethenylnaphtylendiaminsulfonsäure(4) $C_{12}H_{10}O_3N_2S$ = (NH, N, C CH₃, SO₃H). *B.* Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 1,2-Naphtylendiamin-4-Sulfonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 920) und darauffolgendes Erwärmen mit conc. Salzsäure oder Erhitzen für sich auf 180° bis 200° oder durch Erwärmen von 1,2-Naphtylendiamin-4-Sulfonsäure mit Acetylchlorid und Eisessig (Lange, D.R.P. 57942; *Frdl.* III, 502). — Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethenyl-3-Amino-4-Anilino-β-Naphtochinon $C_{18}H_{12}O_2N_2$ = (O, O, N, C.CH₃, N(C₆H₅)). *B.* Durch ½-stdg. Kochen von 3-Acetamino-4-Anilinonaphtochinon(1,2) (Spl. Bd. III, S. 283) mit Eisessig (Kehrmann, Zimmerli, *B.* **31**, 2410). — Hellgranatrothe Nadeln. Schmelzp.: 305—306°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in siedendem Eisessig, schwer in Alkohol. Lösung in englischer Schwefelsäure orangeroth.

S. 992, Z. 4 v. u. die Structurformel muss lauten: $N<{N{=}CH \atop CH.C:CH.CH:CH.C_6H_5}$.

7) ****Dihydrophenazin*** $C_6H_4<{NH \atop NH}>C_6H_4$ (*S. 993*). *B.* Durch Reduction von Phenazin-N-Oxyd (S. 670) mit Natriumamalgam + Alkohol oder Zinkstaub + Salzsäure (Wohl, Aue, *B.* **34**, 2447).

N-Phenyldihydrophenazin $C_{18}H_{14}N_2$ = (NH, N, C₆H₅). *B.* Aus Phenylphenazoniumchlorid (S. 670) bezw. dessen $FeCl_3$-Doppelsalz (Hptw. Bd. IV, S. 1001) durch Reduction mittels $SnCl_2$ + HCl in alkoholischer Lösung (Kehrmann, Becker, Catatina, *A.* **322**, 69). — Grüngelbe Blätter (aus Benzol). Schmelzp. (im geschlossenen und mit CO_2 gefüllten Capillarröhrchen): 143°. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether und Eisessig, löslich in englischer Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe unter Oxydation. Oxydirt sich beim Trocknen (bei 80—100°), sowie bei Abwesenheit von

Säuren in Lösung rasch an der Luft unter Bildung von Aposafranon (Hptw. Bd. IV, S. [illegible] — [illegible] Krystalle.

N-Phenyl-Dinitrodihydrophenazin [illegible] = Formel I. *B.* Aus symm. Phenyl-[illegible] [illegible] durch alkoholisches Natron bei 100° oder durch Erhitzen für sich auf [illegible] [illegible] B. 26. [illegible]. [illegible] B. 33 [illegible]. — Violette Nädelchen. Schmelzp.: 349° unter Zersetzung.

Formel I. NO_2 … NH … NO_2 … N … C_6H_5

Formel II. $C.CH_3$ … N … NH

Aethenyl-1,8-Diaminonaphtalin siehe Formel II. *B.* Das Chlorhydrat entsteht durch [illegible] von 8-Nitro-1-Acetaminonaphtalin Hptw. [illegible] [illegible] Zinnchlorür und [illegible] Salzsäure auf dem Wasserbade [illegible] [illegible] Z. 29 [illegible] — [illegible] HCl. Gelbe Nadeln. [illegible] in kaltem Wasser, leicht in [illegible] Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Hat keine tinctoriellen Eigenschaften.

3-Styrylpyridazin $C_6H_5.CH:CH.C_4H_3N_2$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von 1 g 3-Methylpyridazin [illegible] mit 2 g Benzaldehyd auf [illegible]—140° POPPENBERG, *B.* 34, [illegible]. — Oel. — Chlorhydrat. Nadeln. — $(C_{12}H_{10}N_2)_2H_2PtCl_6$. [illegible] Schmilzt unter Zersetzung. — Pikrat $C_{12}H_{10}N_2$, [illegible] $+ 2H_2O$. Schmelzp.: 199—213°.

[illegible] *Dihydro-Chinochinolin:* … CH_2 … C_6H_4 … NH … N

Ketoderivat s. Hptw. Bd. IV, S. 1064, Z. 3 v. u.

Verbindungen $C_{12}H_{10}ON_2$. a) Aminophenoxazine $H_2N.C_6H_3<{NH \atop O}>C_6H_4$. Derivate s. *Spl. Bd. III, S. 494—495. Hptw. Bd. IV, S. 1065 u. Spl. Bd. IV, S. 672—673.*

b) 2-Furyl-5-Methylbenzimidazol $H_3C.C_6H_3<{NH \atop N}>C.C_4H_3O$. N-Furomethylderivat und Chlormethylat desselben s. Tolufurfuraldehydin *und sein* Chlormethylat *Hptw. Bd. IV, S. 620.*

4. *Basen $C_{13}H_{12}N_2$ (S. 993—994).

1) **2,7-Diaminofluoren* $C_{13}H_8(NH_2)_2$ (S. 993). *B.* Durch Reduction von 2-Amino-7-Nitrofluoren mit Sn + HCl (DIELS, SCHILL, TOLSON, *B.* 35, 3289). — Nadeln. Schmelzpunkt: 164° (corr.). Ueber Disazofarbstoffe aus der diazotirten Base: vgl. Act.-Ges. f. Anilinf. 39756; *Frdl.* 1, 513. — $C_{13}H_{12}N_2.2HCl$. Nadeln. Leicht löslich in heissem Wasser.

2) **m-Amino-α-Stilbazol:* $C_5H_4N.CH:CH.C_6H_4.NH_2$ (S. 993). *B.* Analog der p-Verbindung (s. u.) (Ausbeute fast quantitativ) (FEIST, *Ar.* 240, 254). — Syrup, an der Luft röthlich werdend. — $C_{13}H_{12}N_2.2HCl + 2H_2O$. Farblose Krystalle. Schmelzp.: 240°.

5) *1,2-Diaminofluoren* $C_{13}H_8(NH_2)_2$. *B.* Durch 6—7-stdg. Erwärmen einer Suspension von 4 g 1-Nitro-2-Aminofluoren in 80 ccm Alkohol mit 8 g Zinn + 20 g conc. Salzsäure (DIELS, SCHILL, TOLSON, *B.* 35, 3287). — Krystalle. Schmelzp.: 193° (corr.). Löslich in heissem Wasser, warmem Benzol und Alkohol. Leicht oxydabel. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung grün. — $C_{13}H_{12}N_2.HCl$. Blättchen (aus sehr verdünnter Salzsäure).

6) *o-Amino-α-Stilbazol, 2-o-Aminostyrylpyridin* $NC_5H_4.CH:CH.C_6H_4.NH_2$. *B.* Analog der p-Verbindung (s. u.) (FEIST, *Ar.* 240, 256). — $C_{13}H_{12}N_2.2HCl$. Farblose Nadeln (aus salzsaurem Wasser). Leicht löslich in Wasser. Schmelzp.: 250—254°.

7) *p-Amino-α-Stilbazol, 2-p-Aminostyrylpyridin* $NC_5H_4.CH:CH.C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch Reduction von p-Nitrostilbazol (S. [illegible], Z. 6 v. o.) mit Zinkstaub und Salzsäure (FEIST, *Ar.* 240, 251). — $C_{13}H_{12}N_2.2HCl$. Farblose Krystalle. Verliert bei 100° HCl.

8) *2-Fluorylhydrazin* $C_6H_4<{CH_2 \atop }>C_6H_3.NH.NH_2$. *B.* 12 g Fluoren-2-Diazoniumchlorid (Spl. zu Bd. IV, S. 1544) werden in 500 g Wasser gelöst und 30 g einer 40%igen, mit 33%iger Natronlauge neutralisirten Bisulfitlösung hinzugegeben; die zuerst

rothbraune, dann gelbe Flüssigkeit wird mit 500 ccm Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt, mit 40 g Zinkstaub und 100 ccm 50%iger Essigsäure versetzt; sobald sie farblos geworden ist, filtrirt man und vermischt das Filtrat noch heiss mit 1/3 Vol. rauchender Salzsäure; das ausfallende Chlorhydrat wird mit Ammoniak zerlegt, der Niederschlag unter möglichstem Luftabschluss filtrirt und im Vacuum getrocknet (DIELS, *B.* **34**, 1762). — Blättchen aus Alkohol; vierseitige rhombische Tafeln aus Chloroform. Sintert bei 165°, schmilzt bei 170—171° (corr.). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether. — Sulfat und Chlorhydrat (Blättchen) sind in Wasser schwer löslich.

Acetessigester-2-Fluorylhydrazon $C_{19}H_{20}O_2N_2 = CH_3.C(:N.NH.C_{13}H_9).CH_2.CO_2.C_2H_5$. Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 124° (corr.) (DIELS, *B.* **34**, 1764).

Benzaldehyd-2-Fluorylhydrazon $C_{20}H_{16}N_2 = C_{13}H_9.NH.N:CH.C_6H_5$. Gelbliche Blättchen aus Essigester. Schmelzp.: ca. 188° (D., *B.* **34**, 1763).

Furfurol-2-Fluorylhydrazon $C_{18}H_{14}ON_2 = C_{13}H_9.NH.N:CH.C_4H_3O$. Bräunliche Blättchen aus Essigester. Schmelzp.: 190—191° (corr.) (D., *B.* **34**, 1763).

Aceton-2-Fluorylhydrazon $C_{16}H_{16}N_2 = C_{13}H_9.NH.N:C(CH_3)_2$. Bräunliche Täfelchen aus Alkohol. Sintert bei 125°, schmilzt bei 137—138° (corr.) (D., *B.* **34**, 1764).

9) ***2-Phenyldihydrobenzimidazol*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}>CH.C_6H_5$. **N,N'-Dimethylderivat** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)}{N(CH_3)}>CH.C_6H_5$ *s.* **Benzal-N,N'-Dimethyl-o-Phenylendiamin**, *S. 367.*

10) ***p-Aminobenzophenonimid*** $NH_2.C_6H_4.C(:NH).C_6H_5$. Derivate *dieser Verbindung s. Spl. Bd. III, S. 150, Z. 24—13 v. u.*

11) ***Dihydro-Methylphenazin*** $CH_3.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C.CH.CH_2}{N:C.CH.CH_2}$. **Dioxychinontolazin** $H_3C.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C.C(OH).CO}{N:C.C(OH).CO}$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 621.*

5. *Basen $C_{14}H_{14}N_2$ (*S. 994—995*).

1) ***o,o'-Diaminostilben*** $H_2N.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.NH_2$ (*S. 994*). α) *trans-Derivat (*S. 994*). Liefert durch Reduction mit Natrium in Amylalkohol Diaminobibenzyl (S. 656) (THIELE, HOLZINGER, *A.* **305**, 97).

2) ***p,p'-Diaminostilben*** $H_2N.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.NH_2$ (*S. 994*). *B.* Aus p-Dinitrostilben (Hptw. Bd. II, S. 248) durch Reduction mit Schwefelnatrium oder Schwefelkalium in wässeriger Lösung (FREUND, NIEDERHOFHEIM, D.R.P. 115287; *C.* **1900** II, 1167). Durch saure elektrolytische Reduction von p-Dinitrostilben (ELBS, KREMANN, *Z. El. Ch.* **9**, 419). — Liefert bei erschöpfender Chlorirung die beiden Ketochloride $C_{14}H_6O_2Cl_{11}$ und $C_{14}H_4O_2Cl_{14}$ (s. u.) (ZINCKE, FRIES, *A.* **325**, 46 Anm.). Ueber Disazofarbstoffe aus diazotirtem Diaminostilben vgl. die Patente der Act.-Ges. f. Anilinf. in *Frdl.* I, 513—517; II, 379, 387—388.

Ketochlorid $C_{14}H_6O_2Cl_{11}$. *B.* Neben der Verbindung $C_{14}H_4O_2Cl_{14}$ (s. u.) bei erschöpfender Chlorirung von p,p'-Diaminostilben (MECHLENBURG, *A.* **325**, 46 Anm.). — Farblose Krystalle (aus Alkohol + Benzol oder Nitrobenzol). Schmelzp.: 217° (unter Zersetzung). Ziemlich leicht löslich in Nitrobenzol, schwer in anderen Lösungsmitteln. Macht aus KJ Jod frei. Liefert beim Reduciren Tetrachlordioxystilben (Spl. Bd. II, S. 605).

Ketochlorid $C_{14}H_4O_2Cl_{14}$. *B.* Neben der Verbindung $C_{14}H_6O_2Cl_{11}$ (s. o.) bei der erschöpfenden Chlorirung des p,p'-Diaminostilbens (M., *A.* **325**, 46 Anm.). — Weisses amorphes Pulver (aus Essigsäure + Wasser). Schmelzp.: 150° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Essigsäure, schwer in kaltem Benzin. Macht aus KJ Jod frei und liefert beim Reduciren Tetrachlordioxystilben (Spl. Bd. II, S. 605).

***4,4'-Diaminostilbendisulfonsäure(2,2')** $C_{14}H_{14}O_6N_2S_2 = H_2N.C_6H_3(SO_3H).CH:CH.C_6H_3(SO_3H).NH_2$ (*S. 994*). *B.* {. . . . (BENDER, SCHULTZ, *B.* **19**, 3235}; vgl. LEONHARDT & Co., D.R.P. 38735, 40575; *Frdl.* I, 510, 512). Durch Reduction der Aminonitrostilbendisulfonsäure mittels Zn in Gegenwart von NH_4Cl (WAHL, *Bl.* [3] **29**, 349). Durch elektrolytische Reduction in saurer Lösung bei Gegenwart von Zinnchlorür aus Sonnengelb (vgl. Spl. Bd. II, S. 80, Z. 10 v. o.) oder aus 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-Disulfonsäure (Spl. Bd. II, S. 118—119) (ELBS, KREMANN, *Z. El. Ch.* **9**, 416). — Oxydation mit verschiedenen Oxydationsmitteln: BAYER & Co., D.R.P. 86108; *Frdl.* IV, 1018. Giebt bei der Oxydation mit Permanganat in neutraler Lösung 4-Aminobenzaldehydsulfonsäure(2) (Spl. Bd. III, S. 16) (LEVINSTEIN Limited, D.R.P. 119878; *C.* **1901** I, 1073). Ueber Disazofarbstoffe aus der diazotirten Säure vgl. *Frdl.* I, 510—513; II, 354; V, 607.

S. 995, Z. 2 v. o. füge hinzu: „Schmelzp.: 118—120°".

[illegible]

7a. 2,6-Diisopropyldihydrophenazin [illegible]

2,6-Diisopropyl-3,7-Dichlor-N,N'-Di-p-xylyldihydrophenazin-1,4,5,8-Dichinon [illegible] *B.* Durch [illegible] Kochen von 3 [illegible] 4,6-Di-p-xylidino-isopropylchinon (Spl. Bd. III, S. 270) mit 2 Thln. [illegible] Salzsäure ([illegible] *B.* 35 [illegible]) — [illegible] Nadeln (aus Alkohol oder Benzol-Ligroin). Schmelzpunkt [illegible]

2,6-Diisopropyl-3,7-Dibrom-N,N'-Di-p-xylyldihydrophenazin-1,4,5,8-Dichinon $C_{34}H_{34}O_4N_2Br_2$. *B.* Durch Kochen von 1 Thl. 3-Brom-4,6-Di-p-xylidino-isopropylchinon (Spl. Bd. III, S. 270) mit 1 Thl. Schwefelsäure oder Bromwasserstoffsäure und 15 Thln. Alkohol (*B.*, *B.* 35, 1280). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 215°. Lösung in conc. Schwefelsäure gelbbraun.

9. Dihydrostrychnolin $C_{21}H_{22}N_2$ *s. Spl. Bd. III. S. 695*

*Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-14}N_2$ (*S. 997*).

Ia. Benzoketopentamethylenazincarbonsäure $C_{13}H_8O_3N_2$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C——CH_2}{N:C.C(CO_2H)}>C.OH$ *s. S. 660.*

Ib. Säuren $C_{13}H_{10}O_3N_2$.

1) *Säure* $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH):CH.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N—N}{CH:CH}>CH}{CO_2H}$. **Lacton, 3-Methylpyridazinphtalon** $C_{13}H_8O_2N_2$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C:CH.C_4H_3N_2}{CO}>O$. *B.* Durch $^3/_4$-stdg. Erhitzen von 1 g 3-Methylpyridazin (S. 554—555) mit 2 g Phtalsäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 1048) in einer CO_2-Atmosphäre auf 210° (POPPENBERG, *B.* **34**, 3266). — Dunkelgelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 278°.

2) *Toluketopentamethylenazincarbonsäure* $CH_3.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C——CH_2}{N:C.C(CO_2H)}>C.OH$ *s. S. 661.*

Ic. ms-Ketodihydrochinochinolin-β-Carbonsäure *s. Hptw. Bd. IV, S. 1020.*

Id. Aminophenoxazoncarbonsäure $C_{13}H_8O_4N_2$ = [Strukturformel: CO_2H, N, NH_2, O, :O] *s. Spl. Bd. II, S. 912.*

Ie. Aminodioxyphenoxazincarbonsäure $C_{13}H_{10}O_5N_2$ = Formel I (s. u.).

Formel I: [Strukturformel: H_2N, NH, O, CO_2H, OH, OH]

Formel II: [Strukturformel: $(CH_3)_2N$, NH, O, $CO_2.CH_3$, $O.CO.CH_3$, $O.CO.CH_3$]

Derivate *s.* **Gallocyanin** und Abkömmlinge, *Hptw. Bd. III, S. 677 und Spl. Bd. III, S. 493—494.*

Diacetylleukoprune $C_{20}H_{20}O_7N_2$ = Formel II (s. o.). *B.* Aus Prune (Spl. Bd. III, S. 493) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub (MÖHLAU, KLIMMER, *C.* **1902** I, 940). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 165°.

If. Aminotrioxyphenoxazincarbonsäure $C_{13}H_{10}O_6N_2$ = $H_2N.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{O}>C_6(OH)_3.CO_2H$. **Derivate** *s. Spl. Bd. III, S. 494, Z. 30—13 v. u.*

4. 4,5-Diphenyl-2-Oxy-Tetrahydroglyoxalincarbonsäure(2) $C_{16}H_{16}O_3N_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.CH.NH}{C_6H_5.CH.NH}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{CO_2H}$. **Aethylester der Aethyläthersäure** *s. Hptw. Bd. IV, S. 978, Z. 18 v. u.; vgl. Formelberichtigung im Spl. Bd. IV, S. 652.*

K. *Basen $C_nH_{2n-16}N_2$ (*S. 998—1022*).

Chinochinoline und Chinopyridine (Verbindungen aus zwei Pyridinkernen und einem Benzolkerne). Nomenclatur: WILLGERODT, *Ch. Z.* **24**, 311, 437.

I. *Basen $C_{12}H_8N_2$ (*S. 998—1005*).

3) **1,2-Naphtochinoxalin** $C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:CH}{N:CH}$ (*S. 999—1000*). Kryoskopisches Verhalten: PADOA, *R. A. L.* [5] **12** I, 395.

***Verbindungen $C_{18}H_{12}O_2N_2$** (*S. 1002—1004*). b) ***Safranol**

$O:C_6H_3\langle N, N(C_6H_5)\rangle C_6H_3.OH$ (*S. 1003*). Durch Aethylirung und Acetylirung lässt sich nur eine Hydroxylgruppe nachweisen (O. FISCHER, HEPP, *B.* 30, 401). Beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali entsteht ein blauvioletter Baumwollfarbstoff (C. & Co., D.R.P. 126175; *C.* 1901 II, 1107).

S. 1003, Z. 16 v. u. die Structurformel muss lauten: $O:C_6H_3\langle N, N(C_6H_4.SO_3H)\rangle C_6H_3.OH$.

Naphtosafranole $C_{22}H_{14}O_2N_2 = O:C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(C_{10}H_7)}>C_6H_3.OH$. a) **α-Naphtylverbindung.** *B.* Durch Einwirkung von p-Nitrosophenol auf m-Oxyphenyl-α-Naphtylamin in alkalischer Lösung (JAUBERT, *B.* 31, 1185). — Grünes krystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser. — $Na.C_{22}H_{13}O_2N_2$.

b) **β-Naphtylverbindung.** Grünes krystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser (J., *B.* 31, 1185). — $Na.C_{22}H_{13}O_2N_2$.

S. 1004, Z. 7 v. u. statt: „**Trioxyphenazin**" *lies:* „**Trioxyphenazon**".

1,2,4-Trioxy-10-Methylphenazon(3) $C_{13}H_{10}O_4N_2$ = Formel I. *B.* Aus Tetraoxychinon und Methyl-o-Phenylendiamin (KEHRMANN, DUTTT, *B.* 31, 2440). — Grüne, schwach metallglänzende Nädelchen oder Blättchen aus Eisessig, die sich zwischen 250° und 255° zersetzen, ohne zu schmelzen.

Formel I. (OH, HO, O:, OH; N; N–CH_3) Formel II. (OH, HO, O:, OH; N; N–C_6H_5)

1,2,4-Trioxy-10-Phenylphenazon(3), 1,2,4-Trioxyaposafranon $C_{18}H_{12}O_4N_2$ = Formel II. *B.* Aus Tetraoxychinon und salzsaurem Phenyl-o-Phenylendiamin durch Erwärmen in essigsaurer Lösung (K., D., *B.* 31, 2437). Bei der Condensation von Rhodizonsäure mit Phenyl-o-Phenylendiamin, neben anderen Producten (K., D., *B.* 31, 2440). — Stahlblauglänzende braungrüne Nadeln, die violett-grünen Dichroismus zeigen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Essigsäure und heisser Salzsäure mit grüner Farbe. Die Lösung in englischer Schwefelsäure erscheint im durchfallenden Lichte in dicken Schichten gelblich olivenbraun, in dünnen rosenroth; auf Wasserzusatz wird die Lösung grün. Die Lösung in Laugen ist roth, wird aber durch Oxydation bald grüngelb. Bei der Einwirkung von kalter verdünnter Salpetersäure entsteht eine Verbindung $C_{18}H_{10}O_4N_2$ (?).

Triacetylderivat $C_{24}H_{18}O_7N_2 = C_{18}H_9N_2O(O.CO.CH_3)_3$. *B.* Durch Erwärmen von Trioxyaposafranon (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (K., D., *B.* 31, 2439). — Rothviolette, schwach kupferglänzende Nadeln aus Benzol, die sich zwischen 220° und 225° zersetzen. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol mit violettrother Farbe. Lösung in englischer Schwefelsäure orangegelb, nach Wasserzusatz grün.

Oxyaposafranonchinon $C_{18}H_{10}O_4N_2$ = (O, HO, O:, O; N; N–C_6H_5) oder (O, O:, O:, OH; N; N–C_6H_5). *B.* Durch Einwirkung von Luftsauerstoff auf die alkalische Lösung von 1,2,4-Trioxyaposafranon (s. o.) (K., D., *B.* 31, 2438). — Dunkelmetallgrünglänzende Täfelchen aus Eisessig, die sich, unter theilweiser Sublimation, gegen 275° zersetzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, gut löslich in heissem Eisessig. Lösung in Natronlauge grün.

Dioxychinonphenazin und **Dichinoylphenazin** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1022.*

Phenazylphenylsulfon $C_6H_5.SO_2.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}>C_6H_4$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1001—1002.*

[illegible] englischer Schw

säure mit schmutzig blaugrüner Farbe, die auf Wasserzusatz in Fuchsinroth übergeht. — **Anilinophenazoxoniumchlorid** $C_{18}H_{13}ON_2.HCl$ = $C_6H_5.NH\cdot$[N, O.Cl]. *B.* Beim Versetzen einer überschüssiges Anilinchlorhydrat enthaltenden verdünnten alkoholischen Lösung von Phenoxazin (Hptw. Bd. II, S. 713) mit alkoholischer $FeCl_3$-Lösung bis zu deutlichem Ueberschusse (K., St., *A.* **322**, 13). Sehr leicht löslich in Wasser mit fuchsinrother Farbe. Wird durch NaCl unvollkommen ausgesalzen. — **Nitrat** $C_{18}H_{13}ON_2.HNO_3$. Dunkelrothe messingglänzende Nädelchen.

***Bz-I-Aminobenzolazoxindon** $C_{12}H_8O_2N_2$ = [$H_2N\cdot$, $O\cdot$, N, O] (*S. 1005*). *B.* Das käufliche rothgefärbte o-Aminophenol enthält oft sehr viel Bz-I-Aminobenzolazoxindon (Diepolder, *B.* **35**, 2820 Anm.). — Liefert beim Kochen mit 50%iger Essigsäure eine Doppelverbindung mit Bz-I-Oxybenzolazoxindon (s. u.) bezw. letzteres allein. {Zerfällt, ... Alkalien, unter Bildung von NH_3 und o-Aminophenol} und 2,5-Dioxychinon (Spl. Bd. II, S. 262—263).

S. 1005, Z. 24 v. u. statt: „Triphendiosoxazin" lies: „Triphendioxazin".

Verbindung von Bz-I-Oxy- mit Bz-I-Amino-Benzolazoxindon (vgl. S. 234) $C_{24}H_{15}O_5N_3 = C_6H_4<^{O}_{N}>C_6H_2<^{O}_{OH} + C_6H_4<^{O}_{N}>C_6H_2<^{O}_{NH_2}$. *B.* Bei der Oxydation des o-Aminophenols (Spl. Bd. II, S. 385) mit Kaliumferricyanid, neben anderen Producten (D., *B.* **35**, 2819). Durch Vereinigung der Componenten (D.). Durch $^5/_4$-stdg. Kochen von Bz-I-Aminobenzolazoxindon mit 50%iger Essigsäure (D.). — Rothe, bläulich glänzende Nadeln (aus 20 Thln. Nitrobenzol). Beginnt bei 200° sich zu zersetzen. Färbt sich bei 230° dunkel und schäumt bei 268° auf. Färbt sich mit Reductionsmitteln blau. Wird von Natronlauge in 2,5-Dioxychinon, o-Aminophenol und NH_3 gespalten.

Aminophenazthioniumanhydrid $C_{12}H_8N_2S = C_6H_3(NH)<^{N}_{S}>C_6H_4$ s. Iminothiodiphenylimid *Spl. Bd. II, S. 478.*

2. *Basen $C_{13}H_{10}N_2$ (*S. 1006—1012*).

1) ***2-Phenylbenzimidazol, Benzenyl-o-Phenylendiamin*** $C_6H_4<^{NH}_{N}>C.C_6H_5$ (*S. 1006—1008*). *B.* Das Chlorhydrat entsteht beim Erhitzen von o-Phenylendiaminchlorhydrat (Hptw. Bd. IV, S. 554) und Benzoïn (Spl. Bd. III, S. 163—164) (Japp, Meldrum, *Soc.* **75**, 1043). Aus Dibenzoylphenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 562) durch conc. Salzsäure bei 200° (v. Walther, v. Pulawski, *J. pr.* [2] **59**, 251). Aus o-Phenylendiamin und Benzoësäure bei 180° (v. W., v. P.).

S. 1006, Z. 12 v. u. statt: „$C_{15}H_{14}N_2$" lies: „$C_{13}H_{14}N_2$".

2-Phenyl-5-Nitrobenzimidazol $C_{13}H_9O_2N_3$ = $O_2N\cdot C_6H_3<^{NH}_{N}>C.C_6H_5$. *B.* Man erhitzt 30 g 4-Nitro-o-Phenylendiaminchlorhydrat (Hptw. Bd. IV, S. 554) und 30 g Benzaldehyd in 1 Liter Alkohol 5 Stunden auf dem Wasserbade, kocht das Product mit 200 ccm 5%iger Kalilauge aus und fällt die Verbindung durch CO_2 aus der Lösung (Pinnow, Wiskott, *B.* **32**, 901). — Nadeln aus Essigester. Schmelzp.: 203°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig. — $2C_{13}H_9O_2N_3.H_2Cr_2O_7$.

1-Benzyl-2-Phenyl-5- oder 6-Nitrobenzimidazol $C_{20}H_{15}O_2N_3$ = $NO_2.C_6H_3<^{N(CH_2.C_6H_5)}_{N}>C.C_6H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-o-Phenylendiaminchlorhydrat (Hptw. Bd. IV, S. 554) und Benzaldehyd (P., W., *B.* **32**, 900). — Hellgelbe Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 187—188°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn.

***Nitrobenzenyl-o-Phenylendiamin, 2-Nitrophenyl-Benzimidazol** $C_{13}H_9O_2N_3$ = $C_6H_4<^{NH}_{N}>C.C_6H_4.NO_2$ (*S. 1007*). a) *p-Nitroverbindung (*S. 1007*). *B.* Aus p-Nitrobenzoyl-o-Phenylendiamin (S. 366) oder Bis-p-nitrobenzoylphenylendiamin (S. 367) durch conc. Salzsäure bei 185° (v. Walther, v. Pulawski, *J. pr.* [2] **59**, 268). — Gelbbraune Prismen aus Alkohol. In kaltem Eisessig und heissem Alkohol sehr leicht löslich, in

[illegible] fast unlöslich. Schwach basisch. — Pikrat [illegible]. Nadeln. [illegible]

b) [illegible]. Schmelzp. 263°. Leicht löslich in Eisessig. — Pikrat. Nädelchen. Schmelzp. gegen 300°.

c) m-Nitroverbindung. B. Aus [illegible] W. [illegible] 40° und eine warme Lösung von [illegible] n-Nitrobenzaldehyd [illegible] Alkohol [illegible] B. 32 [illegible]. — Prismen aus Methylalkohol [illegible]. Leicht löslich in heißem Alkohol [illegible] in Wasser und Aether. — Pikrat [illegible].

1-m-Nitrobenzyl-2-m-Nitrophenylbenzimidazol, m-Dinitrobenzaldehydin [illegible]. B. Aus [illegible] und m-Nitrobenzaldehyd [illegible] B. 32 [illegible]. — Prismen aus Eisessig und Alkohol. Schmelzp. [illegible]. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser.

p-Dinitrobenzaldehydin s. Hptw. Bd. IV, S. [illegible].

2-m-Nitrophenyl-5-Nitrobenzimidazol [illegible] $= NO_2 \cdot C_6H_3 < \frac{NH}{N} > C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

B. Man kocht 75 g 4-Nitro-[illegible] mit 100 g m-Nitrobenzaldehyd in 1 Liter Alkohol [illegible] Stunden [illegible] B. 33 [illegible]. — Prismen aus Eisessig. Schmelzp. [illegible]. Löslich in heißem Eisessig, schwer löslich in Aether, Benzol und Chloroform. — [illegible] Krystalle, [illegible] zersetzen.

Base [illegible] $+ H_2O$. B. 2-m-Nitrophenyl-[illegible] Stunden im Wasserbade [illegible] Alkohol [illegible] Luftabschluss ab und reduziert den Rückstand mit Zinn und Salzsäure [illegible] B. 33 [illegible]. — Prismen mit aufgesetzten Pyramiden aus Aceton. Schmelzp. über [illegible]. [illegible] löslich in kaltem Wasser, Aether, Benzol und Ligroin, [illegible] in Ammoniak und Soda. — [illegible] 3 HCl. Nadeln.

Acetylderivat: [illegible] B. Die Base [illegible] wird in Eisessig gelöst und [illegible] Tag mit Essigsäureanhydrid stehen gelassen [illegible] B. 32 [illegible]. — [illegible] Nicht [illegible] krystallisierbar. Schmelzp. [illegible]. Leicht löslich in Alkohol, [illegible] in Wasser und Aether.

1-m-Nitrobenzyl-2-m-Nitrophenyl-5- oder 6-Nitrobenzimidazol [illegible] $=$ [illegible]. B. [illegible] 4-Nitro-[illegible] und 100 g m-Nitrobenzaldehyd werden in 1 Liter Alkohol [illegible] Stunden gekocht; daneben entsteht das [illegible] B. 32 [illegible]. — Prismen aus Nitrobenzol. Schmelzp. 255°. Löslich in heißem Benzol und Eisessig.

[illegible] 10 [illegible]

1-Benzyl-2-Phenyl-Dimethoxybenzimidazol [illegible] $=$ [illegible] $C \cdot C_6H_5$. B. Durch Einwirkung von Benzaldehyd auf [illegible] Moore [illegible] 133, 55. — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 154—155°.

[illegible] **2-Methylphenazin, Toluphenazin** [illegible] (S. [illegible]—1010). 2-Methyl-[illegible]-oxyphenazinsulfonsäure [illegible]. B. Aus [illegible] mit alkoholischer Salzsäure [illegible]. Fast unlöslich in Wasser, [illegible] in Alkalien [illegible] löslich. [illegible] — [illegible] Niederschlag.

Chinonmethylphenazin $C_6H_2O_2<{N \atop N}>C_6H_3.CH_3$ *s. Hptw. Bd. III, S. 340.*

Dioxychinontolazin und Dichinoyltolazin *s. Hptw. Bd. IV, S. 621.*

S. 1011, Z. 22 v. o. statt: „260°" lies: „206°".

10) ***Bz-Aminoacridin*** $C_6H_4<{CH \atop N}>C_6H_3.NH_2$ (*S. 1012*). **3-Diäthylaminoacridin** $C_{17}H_{18}N_2$ = (Acridinring mit ·CH· und ·N· sowie ·$N(C_2H_5)_2$). *B.* Beim Erhitzen von o-Aminobenzylalkohol (Spl. Bd. II, S. 644) mit m-Diäthylaminophenol (Spl. Bd. II, S. 394–395) auf 210° im CO_2-Strome (Ullmann, Baezner, *B.* **35**, 2672). — Leicht löslich in Aether und Benzol mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz. — Pikrat $C_{23}H_{21}O_7N_5$. Orange gefärbte Nadeln.

12) ***9-Aminoacridin*** $C_6H_4<{C(NH_2) \atop N}>C_6H_4$. **9-Anilinoacridin-Chlormethylat** $C_{20}H_{17}N_2Cl = C_6H_4<{C(NH.C_6H_5) \atop N(CH_3Cl)}>C_6H_4$. *B.* Aus 9-Chloracridin-Chlormethylat (S. 245) und Anilin in wässeriger Lösung (O. Fischer, Demeler, *B.* **32**, 1310). — Hellgelbe Nadeln oder seideglänzende Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 235°. — $(C_{20}H_{17}N_2Cl)_2PtCl_4$. Rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 242°. — $C_{20}H_{17}N_2Cl.AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 182–183°.

Anhydrid des 9-Anilinoacridin-Methylhydroxyds $C_{20}H_{16}N_2$ = $C_6H_4<{C(:N.C_6H_5) \atop N(CH_3)}>C_6H_4$. *B.* Durch Einwirkung von NH_3 auf die Lösung von 9-Anilinoacridin-Chlormethylat (s. o.) in verdünntem Alkohol (O. F., D., *B.* **32**, 1311). — Gelbe Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Schmelzp.: 162–163°. Leicht löslich in Aether und absolutem Alkohol. Spaltet sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in N-Methylacridon (S. 246) und Anilin.

9-β-Naphtylaminoacridin-Chlormethylat $C_{24}H_{19}N_2Cl = C_6H_4<{C(NH.C_{10}H_7) \atop N(CH_3Cl)}>C_6H_4$. *B.* Aus 9-Chloracridin-Chlormethylat (S. 245) und β-Naphtylamin in wässeriger Lösung (O. F., D., *B.* **32**, 1311). — Rothgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 184–185°. — $(C_{24}H_{19}N_2Cl)_2PtCl_4$. Ziegelrothe Oktaëder. Schmelzp.: 256°. — $C_{24}H_{19}N_2Cl.AuCl_3$. Braunrothe Nadeln. Schmelzp.: 166–167°.

Anhydrid des 9-β-Naphtylaminoacridin-Methylhydroxyds $C_{24}H_{18}N_2$ = $C_6H_4<{C(:N.C_{10}H_7) \atop N(CH_3)}>C_6H_4$. *B.* Durch Einwirkung von NH_3 auf das 9-β-Naphtylaminoacridin-Chlormethylat (s. o.) in Alkohol (O. F., D., *B.* **32**, 1311). — Rothe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 177°. Leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Aether. Fast unlöslich in Wasser.

13) ***Methenyl-2,2'-Diaminobiphenyl*** $C_6H_4<{N:CH.NH}>C_6H_4$. **Oxyderivat** $C_6H_4<{N:C(OH).NH}>C_6H_4 = C_6H_4<{NH.CO.NH}>C_6H_4$ *s.* **Carbonyl-2,2'-Diaminobiphenyl**, *S. 637.*

14) ***Chino-p:a-α-Methylchinolin*** (Ringformel mit zwei N und CH_3). *B.* Durch Destilliren von chino-p:a-α-methylchinolin-γ-carbonsaurem Natrium (S. 882) mit der vierfachen Menge Natronkalk (Willgerodt, Jablonski, *B.* **33**, 2927). — Grünlich schillernde Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 88°. — $C_{13}H_{10}N_2.H_2PtCl_6$. Grauer krystallinischer Niederschlag.

Bisjodmethylat $C_{15}H_{16}N_2J_2 = CH_3.C_{12}H_7N_2.2CH_3J$. Dunkelbraune Blättchen. Schmelzp.: 257° (W., J., *B.* **33**, 2927).

Bisjodäthylat $C_{17}H_{20}N_2J_2 = CH_3.C_{12}H_7N_2.2C_2H_5J$. Dunkelbraune Säulen. Schmelzpunkt: 239° (W., J., *B.* **33**, 2928).

[illegible] **Azodiphenylmethan** $C_6H_4<\substack{N:N\\CH_2}>C_6H_4$ s. *Spl. zu Bd. IV, S. 1403.*

Verbindungen [illegible]. a) 3-[illegible]-Benzazoxazin (Formel I, Nomenclatur und Bezifferung: Wrangel, Hamann [illegible] 32 [illegible]).

Formel I

Formel II

3-Phenyl-6-Nitrobenzazoxazin [illegible] = Formel II. *B.* Durch Kochen des Benzenylamidoxim-2,4-Dinitrophenyläthers (Spl. Bd. II, S. [illegible]) mit alkoholischer Kalilauge (W., H., *B.* **32**, 2689). — Rothbraune [illegible] Prismen aus verdünnten, gelbe Prismen und Blättchen aus conc. $CHCl_3$-Lösungen, die sich bei [illegible] dunkelroth färben und bei 173° schmelzen. Schwer löslich in Alkohol und Ligroin, leicht in $CHCl_3$, löslich in alkoholischer Kalilauge mit blauer Farbe.

3-m-Nitrophenyl-6-Nitrobenzazoxazin $C_{14}H_9O_5N_4 = O_2N.C_6H_3<\substack{O-N\\NH.C.C_6H_4.NO_2}$. *B.* Durch Erwärmen des m-Nitrobenzenylamidoxim-2,4-Dinitrophenyläthers (Spl. Bd. II, S. [illegible]) mit alkoholischer Kalilauge (W., H., *B.* **32**, 2694). — Orangerothe rhombische Prismen und Blättchen aus Aceton. Schmelzp.: 118°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Giebt mit alkoholischer Kalilauge eine dunkelblaue Lösung.

3-p-Nitrophenyl-6-Nitrobenzazoxazin $C_{14}H_9O_5N_4 = O_2N.C_6H_3<\substack{O-N\\NH.C.C_6H_4.NO_2}$. *B.* Durch Erwärmen des p-Nitrobenzenylamidoxim-2,4-Dinitrophenyläthers mit alkoholischer Kalilauge (W., H., *B.* **32**, [illegible]). — Dunkelrothe Nadeln aus Aceton. Schmelzpunkt: [illegible]°. Schwer löslich in Aether und Alkohol.

3,4-Diphenyl-6-Nitrobenzazoxazin $C_{20}H_{15}O_3N_3 = O_2N.C_6H_3<\substack{O-N\\N(C_6H_5).C.C_6H_5}$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf den Benzenylanilidoxim-2,4-Dinitrophenyläther (Spl. Bd. II, S. [illegible]) (W., H., *B.* **32**, 2693). — Bernsteingelbe rhombische Prismen aus $CHCl_3$. Schmelzp.: [illegible]°.

3-m-Nitrophenyl-4-Phenyl-6-Nitrobenzazoxazin $C_{20}H_{14}O_5N_4$ = $O_2N.C_6H_3<\substack{O-N\\N(C_6H_5).C.C_6H_4.NO_2}$. *B.* Durch Erwärmen des m-Nitrobenzenylanilidoxim-2,4-Dinitrophenyläthers mit alkoholischer Kalilauge (W., H., *B.* **32**, 2695). — Gelbe blätterige Krystallaggregate aus $CHCl_3$. Schmelzp.: [illegible]°. Schwer löslich in Alkohol und Aether.

3-p-Nitrophenyl-4-Phenyl-6-Nitrobenzazoxazin $C_{20}H_{14}O_5N_4$ = $O_2N.C_6H_3<\substack{O-N\\N(C_6H_5).C.C_6H_4.NO_2}$. *B.* Durch Erwärmen des p-Nitrobenzenylanilidoxim-2,4-Dinitrophenyläthers mit alkoholischer Kalilauge (W., H., *B.* **32**, 2694). — Orangegelbe hexagonale Prismen aus $CHCl_3$. Schmelzp.: 152°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in $CHCl_3$ und Ligroin.

3-Phenyl-4-Benzyl-6-Nitrobenzazoxazin $C_{20}H_{15}O_3N_3$ = $O_2N.C_6H_3<\substack{O-N\\N(CH_2.C_6H_5).C.C_6H_5}$. *B.* Durch Erwärmen des Benzenylbenzylamidoxim-2,4-Dinitrophenyläthers (Spl. Bd. II, S. 754—755) mit alkoholischer Kalilauge (W., H., *B.* **32**, [illegible]). — [illegible] Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 136°. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Ligroin.

b) **Naphtenylazoximäthenyle** $C_{10}H_7.C<\substack{N.O\\N}>C.CH_3$. — α-Verbindung s. *Hptw. Bd. II, S. 1446.* — β-Verbindung s. *Hptw. Bd. II, S. 1455.*

Verbindungen $C_{13}H_{10}N_2S$. a) μ-p-Aminophenyl-Benzthiazol, p-Aminobenzenyl-Aminophenylmercaptan(?) $NH_2.C_6H_4.C<\substack{N\\S}>C_6H_4$(?). *B.* Aus p-Aminobenzylanilin und Schwefel durch Erhitzen auf 170—190° (Höchster Farbw., D.R.P. 75674; *Frdl.* IV, [illegible]). — Citronengelbes Pulver. Löslich in verdünnter Salzsäure und Aceton, sonst fast unlöslich. Geht beim Erhitzen über 200° in eine in Aceton unlösliche, schwache, aber diazotirbare Base unter Entwickelung von H_2S über. Sulfurirung: H. F., D.R.P.

77355; *Frdl.* IV, 827; vgl. auch: H. F., D.R.P. 79171; *Frdl.* IV, 837. Verwendung für Azofarbstoffe vgl. auch: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 79214; *Frdl.* IV, 829. — **Sulfat.** Orangegelber krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser.

b) μ-Phenyl-Aminobenzthiazol $NH_2.C_6H_4<^{S}_{N}>C.C_6H_5$ *s. Spl. Bd. II, S. 740, Z. 22 v. u.*

3. *Basen $C_{14}H_{12}N_2$ (*S. 1012–1016*).

2) ***Benzenyl-3,4-Toluylendiamin*** $CH_3.C_6H_3<^{NH}_{N}>C.C_6H_5$ (*S. 1013–1014*).

Benzenyl-N-Benzyl-3,4-Toluylendiamin $CH_3.C_6H_3<^{N(CH_2.C_6H_5)}_{N}>C.C_6H_5$ *und* **Derivate** *s.* **Tolubenzaldehydin** *und* **Derivate,** *Hptw. Bd. IV, S. 619.*

Dimethoxyderivat *s.* **Toluanisaldehydin,** *Hptw. Bd. IV, S. 620 (Formelberichtigung im Spl. Bd. IV, S. 407.*

8) ***4-Phenyldihydrochinazolin*** $C_6H_4<^{N\text{———}CH}_{CH(C_6H_5).NH}$ (*S. 1016*). **2-Oxyderivat** *s.* **Phenyltetrahydro-2-Ketochinazolin,** *Hptw. Bd. IV, S. 972, Z. 4 v. u.*

2-Sulfhydryl-Derivat *s.* **4-Phenyltetrahydrothiochinazolin,** *Hptw. Bd. IV, S. 973, Z. 3 v. o.*

14) ***9,10-Diaminophenanthren:*** (Strukturformel mit NH_2 NH_2)
B. Durch Reduction von Phenanthrenchinondioxim in alkoholischer Lösung mit $SnCl_2$ + HCl (Pschorr, *B.* **35**, 2738). — Schwachgelbe Blättchen. Schmelzp.: 160—166°. Geht beim Erwärmen unter NH_3-Abspaltung leicht in Diphenanthrylenazotid (Spl. Bd. III, S. 321) über. — $C_{14}H_{12}N_2.2HCl$. Nadeln.

Diacetylderivat $C_{18}H_{16}O_2N_2 = C_{14}H_{10}N_2(CO.CH_3)_2$. Farblose sechsseitige Tafeln (aus Eisessig und Wasser). Schmelzp.: 330° (corr.) (unter Zersetzung) (P., *B.* 35, 2739).

15) ***μ-Benzylbenzimidazol*** $C_6H_4<^{NH}_{N}>C.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Diphenacetyl-o-Phenylendiamin durch rauchende Salzsäure bei 140° (Walther, v. Pulawski, *J. pr.* [2] **59**, 253). Aus o-Phenylendiamin und Phenylessigsäure bei 180° (W., v. P.). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 187°. Löslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig. — $C_{14}H_{12}N_2Cl$. Tafeln mit Krystallwasser, die an der Luft verwittern. — $(C_{14}H_{12}N_2Cl)_2PtCl_4$. Prismen. — $C_{14}H_{12}N_2.HJ\,J_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen mit Ueberschuss von Jod in alkoholischer Lösung. Dunkelrothe Prismen aus Eisessig (W., v. P., *J. pr.* [2] **59**, 255). — $C_{14}H_{12}N_2.HNO_3$. Nadeln. — **Pikrat** $C_{14}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 214°.

16) ***pp'-Diaminotolan*** $H_2N.C_6H_4.C⋮C.C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch Reduction von pp'-Dinitrotolan (Kalle & Co., D.R.P. 45371; *Frdl.* II, 457). — Schwach gelbliche Nadeln (aus heissem absoluten Alkohol). Schmelzp.: 236° (K. & Co.); 235° (Zincke, Fries, *A.* **325**, 72). Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausgenommen Aceton. Geht, mit verdünnten Säuren behandelt, glatt in Diaminodesoxybenzoïn über (K. & Co., D.R.P. 45371; *Frdl.* II, 457 (Z., F.). Liefert beim Kochen mit Eisessig neben anderen Producten die Monoacetylverbindung des Diaminodesoxybenzoïns, bei andauerndem Kochen mit Alkohol hauptsächlich Diaminodesoxybenzoïn (Z., F.). Liefert bei erschöpfender Chlorirung Ketochloride, welche bei der Reduction Hexachlordioxystilben geben (Z., F., *A.* **325**, 79; vgl. auch: Z., *J. pr.* [2] **59**, 230). Ueber Disazofarbstoffe aus diazotirtem p-Diaminotolan vgl.: K. & Co. — $C_{14}H_{12}N_2.2HCl$. Krystalle (aus verdünnter Salzsäure). Leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure. — $C_{14}H_{12}N_2.H_2SO_4$. Weisser krystallinischer Niederschlag. Sehr wenig löslich.

Diacetylderivat $C_{18}H_{16}O_2N_2 = C_{14}H_{10}N_2(C_2H_3O)_2$. *B.* Aus pp'-Diaminotolan beim Kochen mit Acetanhydrid (Z., F., *A.* 325, 73). — Weisse, beim Liegen am Lichte sich allmählich blau färbende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: oberhalb 270°.

17) ***Tolazon*** $CH_3.C_6H_3<^{N:N}>C_6H_3.CH_3$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1402.*

18) ***Azobibenzyl*** $C_6H_4<^{CH_2.CH_2}_{N\text{———}N}>C_6H_4$. **Disulfonsäure** *s. Spl. zu Bd. IV, S. 1403.*

Verbindungen $C_{14}H_{12}ON_2$ (*S. 1016*).
S. 1016, Z. 4 v. u. füge hinter der Formel hinzu: „(?) Vgl. Hinsberg, B. **25**, *2416".*

b) 3-p-Tolyl-2,4-Δ^3-Benzazoxazin $C_6H_4\begin{matrix} \cdot O - N \\ \cdot NH\cdot C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$ **3-p-Tolyl-6-Nitrobenzazoxazin** $C_{14}H_{11}O_3N_3 = O_2N.C_6H_3<\begin{matrix} O - N \\ NH.C.C_6H_4.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Erwärmen des p-Tolenylamidoxim-2,4-Dinitrophenyläthers mit alkoholischer Kalilauge (WERNER, HERBERGER, *B.* **32**, 2692). — Dunkelorangerothe rhombische Prismen und Tafeln aus $CHCl_3$. Schmelzp.: 185°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$ und Aceton. Giebt mit alkoholischer Kalilauge eine schwarzblaue Lösung.

3-p-Tolyl-4-Carbanilino-6-Nitrobenzazoxazin $C_{21}H_{16}O_4N_4 = O_2N.C_6H_3<\begin{matrix} O \quad\quad\quad\quad N \\ N(CO.NH.C_6H_5).C.C_6H_4.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Erwärmen des 3-p-Tolyl-6-Nitro-2,4-Δ^3-Benzazoxazins (s. o.) mit Phenylisocyanat (W., H., *B.* **32**, 2692). — Schwefelgelbe rhombische Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 270°. Schwer löslich in Aether, kaltem Alkohol und Aceton.

Verbindungen $C_{14}H_{12}N_2S$. a) p-Amino-m-tolyl-Benzthiazol(?) $NH_2(CH_3)C_6H_3-C<\begin{matrix} S \\ N \end{matrix}>C_6H_4$? *B.* Aus a-m-Xylidin, Anilin und Schwefel durch Erhitzen bis auf 205° (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 83089; *Frdl.* **IV**, 629). — Gelbe Krystalle aus Alkohol oder Benzol. Schmelzp.: 190°. Die alkoholische Lösung fluorescirt gelbgrün, bei starker Verdünnung blau. — Acetylverbindung Schmelzp.: 206°. Weisse Nädelchen.

b) Dehydrothiotoluidin $NH_2.C_6H_4.C<\begin{matrix} S \\ N \end{matrix}>C_6H_3.CH_3$ *und Derivate s. Hptw. Bd. II, S. 822 u. Spl. Bd. II, S. 483—484.*

4. *Basen $C_{15}H_{14}N_2$ *(S. 1017).*

5) *2-p-Aminobenzal-Dihydroindol* $C_6H_4<\begin{matrix} CH_2 \\ NH \end{matrix}>C:CH.C_6H_4.NH_2$. **Ketoderivat, Indogenid des p-Aminobenzaldehyds** $C_{15}H_{12}ON_2 = C_6H_4<\begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix}>C:CH.C_6H_4.NH_2$. Rothbraune Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. Färbt Seide und tannirte Baumwolle lachsfarben (NOELTING, *C.* **1903** I, 34).

Indogenid des p-Dimethylaminobenzaldehyds $C_{17}H_{16}ON_2 = C_6H_4<\begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix}>C:CH.C_6H_4.N(CH_3)_2$. Rothbraune Nadeln. Schmelzp.: 226—227°. Leicht löslich in organischen Mitteln. Färbt Seide und tannirte Baumwolle roth (N., *C.* **1903** I, 34).

6) *2,7-Dimethyl-3-Aminoacridin:* $H_3C\cdot C_6H_2(\cdot CH\cdot / \cdot N\cdot)C_6H_2(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Durch Verschmelzen von 3,3'-Dimethyl-4,6,4',6'-Tetraamino-Diphenylmethan (Spl. zu Bd. IV, S. 1277) mit p-Toluidin und dessen Chlorhydrat (ULLMANN, *B.* **36**, 1025). Aus 3,3'-Dimethyl-4,6,4',6'-Triamino-Diphenylmethan (Spl. zu Bd. IV, S. 1170) durch Abspaltung von Ammoniak und Oxydation (Höchster Farbw., D.R.P. 107626; *C.* **1900** I, 1179). — Gelbbraune Krystalle (aus siedendem Toluol). Schmelzp.: 244°. Löslich in Alkohol und Aether mit gelber Farbe und grüner leuchtender Fluorescenz. Färbt tannirte Baumwolle in klaren orangegelben Tönen. — $C_{15}H_{14}N_2.HCl$. Rothe Nadeln. Löslich in warmem Wasser mit orangegelber Farbe.

Acetylderivat $C_{17}H_{16}ON_2 = C_{15}H_{13}N_2(CO.CH_3)$. Schwach gelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 258° (U., *B.* **36**, 1026).

2,7-Dimethyl-3-Amino-6-Oxyacridin $C_{15}H_{14}ON_2$ = $H_3C\cdot(HO\cdot)C_6H_2(\cdot CH\cdot / \cdot N\cdot)C_6H_2(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Aus 2,7-Dimethyl-3,6-Diaminoacridin (Spl. zu Bd. IV, S. 1185) oder aus 3,3'-Dimethyl-4,6,4',6'-Tetramino-Diphenylmethan (Spl. zu Bd. IV, S. 1277) durch Erhitzen mit 10%iger Schwefelsäure auf 180° (CASSELLA & Co., D.R.P. 121686; *C.* **1901** II, 781). — Gelbbraune Nadeln. Leicht löslich in heissen verdünnten Mineralsäuren mit gelbbrauner Farbe und schwach grüner Fluorescenz, in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe, in Alkohol mit

gelbbrauner Farbe und dunkelgrüner Fluorescenz. — Das **Natriumsalz** ist sehr wenig löslich.

7) ***4-p-Tolyl-3,4-Dihydrochinazolin*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_4.CH_3).NH}{N \text{———} CH}$. **2-Oxyderivat, 4-p-Tolyl-Tetrahydro-2-ketochinazolin** $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_4.CH_3).NH}{NH \text{———} CO}$. *B.* Beim 1-stdg. Erhitzen gleicher Gewichtsmengen o-Aminophenyl-p-Tolylcarbinol (Spl. Bd. II, S. 662) und Harnstoff auf 185° (KIPPENBERG, *B.* **30**, 1135). — Gelbliche mikroskopische Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 208—209°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol, ziemlich löslich in Ligroïn und Aether, unlöslich in Wasser. Löst sich in heisser conc. Salzsäure, fällt aber beim Abkühlen wieder aus.

2-Sulfhydrylderivat, 4-p-Tolyl-Tetrahydrochinazolinthion(2) $C_{15}H_{14}N_2S = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_4.CH_3).NH}{NH \text{———} CS}$. *B.* Beim Erwärmen von o-Aminophenyl-p-Tolylcarbinol (Spl. Bd. II, S. 662) mit verdünnter Rhodanwasserstoffsäure (K., *B.* **30**, 1134). — Weiche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 224°. Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in heissem, ziemlich löslich in kaltem Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn und Aether, fast unlöslich in Wasser. — Die Salze werden durch Wasser dissociirt.

8) ***6-Methyl-4-Phenyl-3,4-Dihydrochinazolin*** $CH_3.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5).NH}{N \text{———} CH}$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von 6-Methyl-4-Phenyl-2-Chlorchinazolin (S. 689) mit HJ + rothem P oder durch Erhitzen von 6-Methyl-4-Phenyl-2-Brom-3,4-Dihydrochinazolin (s. u.) mit HJ + rothem P auf 180—190° (HANSCHKE, *B.* **32**, 2025, 2028). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 186—188°. Schwer löslich in Wasser. Schmeckt bitter. — $C_{15}H_{14}N_2.HCl$. Schmelzp.: 240°. — $C_{15}H_{14}N_2.HNO_3$. Schmilzt bei 186° unter Aufschäumen. — $(C_{15}H_{14}N_2)_2H_2Cr_2O_7$. Gelbes Pulver. Bräunt sich an der Luft. — **Ferrocyanat** $(C_{15}H_{14}N_2)_2H_4Fe(CN)_6$. Krystalle. — **Pikrat** $C_{15}H_{14}N_2.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 173—175°.

6-Methyl-4-Phenyl-3-Benzoyl-3,4-Dihydrochinazolin $C_{22}H_{18}ON_2 = C_{15}H_{13}N_2(CO.C_6H_5)$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 185—186° (H., *B.* **32**, 2026).

6-Methyl-4-Phenyl-2-Brom-3,4-Dihydrochinazolin $C_{15}H_{13}N_2Br = CH_3.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5).NH}{N \text{———} C.Br}$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf 6-Methyl-4-Phenyl-Tetrahydrochinazolinthion(2) (s. u.) in essigsaurer Lösung (HANSCHKE, *B.* **32**, 2027). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 155°. Giebt beim Kochen mit Soda in Alkohol 6-Methyl-4-Phenyl-2-Ketotetrahydrochinazolin (s. u.). Beim Kochen mit HJ + rothem P entsteht 6-Methyl-4-Phenyl-3,4-Dihydrochinazolin. — $C_{15}H_{13}N_2Br.HBr$. Rhomboëder, die bei 240° sintern und bei 255° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Eisessig.

6-Methyl-4-Phenyl-2-Oxydihydrochinazolin, 6-Methyl-4-Phenyl-2-Ketotetrahydrochinazolin $C_{15}H_{14}ON_2 = CH_3.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5).NH}{NH \text{———} CO}$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Methyl-6-Aminobenzhydrol (Spl. Bd. II, S. 662) mit Harnstoff auf 180—190° oder durch ½-stdg. Kochen von bromwasserstoffsaurem 6-Methyl-4-Phenyl-2-Bromdihydrochinazolin (s. o.) mit Soda in Alkohol (HANSCHKE, *B.* **32**, 2026, 2028). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 206—207°. — $C_{15}H_{14}ON_2.HCl$. Nadeln. Wird von Wasser zerlegt. — **Acetat** $C_{15}H_{14}ON_2.C_2H_4O_2$. Krystallbrei aus Eisessig. Sintert von 120° ab und ist bei 190° geschmolzen. — **Pikrat** $C_{15}H_{14}ON_2.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 157—158°.

6-Methyl-4-Phenyl-Tetrahydrochinazolinthion(2) $C_{15}H_{14}N_2S = CH_3.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5).NH}{NH \text{———} CS}$. *B.* Durch Erwärmen von 3-Methyl-6-Aminobenzhydrol (Spl. Bd. II, S. 662) mit wässeriger Rhodanwasserstoffsäure (H., *B.* **32**, 2027). — Krystalle aus Eisessig, die sich bei 240° bräunen, gegen 250° sintern und bei 265—270° unter Gasentwickelung zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen.

9) ***Methenyl-2,2'-Diamino-4,4'-dimethylbiphenyl*** $H_3C.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:CH.NH}{}>C_6H_3.CH_3$. **Oxyderivat** $H_3C.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N.C(OH).NH}{}>C_6H_3.CH_3 = H_3C.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.CO.NH}{}>C_6H_3.CH_3$ *s.* **Carbonylderivat des 2,2'-Diamino-4,4'-Dimethylbiphenyls**, *S. 657.*

****Verbindungen*** $C_{15}H_{14}ON_2$ (*S. 1017*).

S. 1017, Z. 11 und Z. 6 v. u. füge hinter den Formeln hinzu: „(?) Vgl. Hinsberg, B. ***25****, 2416".*

c) 4,5-Diphenyldihydro-2-Aminoazoxol(1,3) $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.CH.N}{C_6H_5.CH.O}\!>\!C.NH_2$ *s. Spl. Bd. II, S. 660, Z. 8 v. u.*

Verbindungen $C_{15}H_{14}N_2S$. a) 5,5-Diphenyl-4,5-Dihydro-2-Aminothiazol $\genfrac{}{}{0pt}{}{(C_6H_5)_2C—S}{H_2C.N:C.NH_2}$. **5,5-Diphenyl-4-Keto-4,5-Dihydro-2-Anilinothiazol, Triphenylpseudothiohydantoïn** $C_{21}H_{16}ON_2S = \genfrac{}{}{0pt}{}{(C_6H_5)_2C——S}{CO.NH.C:N.C_6H_5}$. *B.* Durch Einwirkung von Anilin auf das Reactionsproduct zwischen Diphenylchloressigester und Rhodankalium (Wheeler, Johnson, *Am. Soc.* **24**, 689). — Farblose Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 250°.

b) 4,5-Diphenyldihydro-2-Aminothiazol $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.CH.N}{C_6H_5.CH.S}\!>\!C.NH_2$. **Derivate** *s. Spl. Bd. II, S. 661, Z. 22 u. 13 v. u.*

5. *Basen $C_{16}H_{16}N_2$ (*S. 1017—1018*).

5) ***2,3-Diphenyl-1,2,5,6-Tetrahydropyrazin*** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.NH.CH.C_6H_5}{CH_2.N{=}C-C_6H_5}$. **1,2,3-Triphenyltetrahydropyrazin** $C_{22}H_{20}N_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.N(C_6H_5).CH.C_6H_5}{CH_2.N \qquad C.C_6H_5}$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 994, Z. 10 v. u.*

6) ***4-a-m-Xylyl-3,4-Dihydrochinazolin*** $C_6H_4\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_8H_9).NH}{N{=\!=}CH}$. **4-m-Xylyl-Dihydro-2-bromchinazolin** $C_{16}H_{15}N_2Br = C_6H_4\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_8H_9)^{2.4}.NH}{N \qquad C.Br}$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf 4-m-Xylyltetrahydrochinazolinthion(2) (s. u.) in Essigsäure (Drawert, *B.* **32**, 1265). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 170—171°. — $C_{16}H_{15}N_2Br.HBr$. Gelbliche rhombische Blättchen, die sich bei 161° bräunen und bei 232—233° unter Zersetzung schmelzen.

4-m-Xylyl-2-Oxy-Dihydrochinazolin, 4-m-Xylyl-Tetrahydro-2-ketochinazolin $C_{16}H_{16}ON_2 = C_6H_4\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_8H_9)^{2.4}.NH}{NH — CO}$. *B.* Durch Erhitzen von 2,4-Dimethyl-2′-Aminobenzhydrol (Spl. Bd. II, S. 662) mit Harnstoff auf 165—175° oder durch Einwirkung von Soda auf 4-Xylyldihydro-2-Bromchinazolin (s. o.) in siedendem verdünnten Alkohol (Drawert, *B.* **32**, 1263, 1265). — Verästelte Säulen aus Alkohol. Schmelzp.: 200°. — Das Chlorhydrat wird von Wasser zerlegt. — Acetat $C_{16}H_{16}ON_2.C_2H_4O_2$. Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 118—119°. — Pikrat $C_{16}H_{16}ON_2.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 160°.

4-m-Xylyl-Tetrahydrochinazolinthion(2) $C_{16}H_{16}N_2S = C_6H_4\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_8H_9)^{2.4}.NH}{NH —— CS}$. *B.* Durch Erwärmen von 2,4-Dimethyl-2′-Aminobenzhydrol (Spl. Bd. II, S. 662) mit wässeriger Rhodanwasserstoffsäure (Dr., *B.* **32**, 1264). — Nadelbüschel oder rhombische Tafeln. Schmelzp.: 222—223°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol. Geht durch Einwirkung von Brom in 4-m-Xylyl-Dihydro-2-bromchinazolin (s. o.) über.

S. 1018, Z. 15 v. o. füge hinter den Formeln hinzu: „(?) Vgl. Hinsberg, B. ***25****, 2416".*

Verbindungen $C_{16}H_{16}N_2S$. a) Dehydrothio-m-Xylidin $(CH_3)_2C_6H_2\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{S}\!>\!C.C_6H_2(CH_3).NH_2$ *s. Spl. Bd. II, S. 488.*

b) Iso-Dehydrothio-m-xylidin, μ-o′-Amino-m-Tolyl-dimethylbenzothiazol:

CH₃ CH₃ N C.S CH₃ NH₂

B. Neben Dehydrothio-m-Xylidin (Spl. Bd. II, S. 488) aus a-m-Xylidin (Spl. Bd. II, S. 810) beim Verschmelzen mit Schwefel

(G. SCHULTZ, TICHOMIROW, *J. pr.* [2] **65**, 150). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 121°. Löslich in organischen Mitteln, unlöslich in Wasser. — Chlorhydrat. Rothgelber Niederschlag. Schwer löslich in conc. Salzsäure. Wird durch Wasser hydrolysirt. — Acetylverbindung. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 198°.

Nitro-Isodehydrothioxylidin $C_{16}H_{15}O_2N_3S = C_{16}H_{14}N_2S(NO_2)$. *B.* Aus Isodehydrothioxylidin durch Salpeterschwefelsäure bei +10—15° (SCH., T., *J. pr.* [2] **65**, 158). — Gelbrothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 192°. Sehr wenig löslich in Alkohol, löslich in Benzol. Schwache Base. Giebt ein Diazoniumchlorid, das in Wasser schwer löslich ist, aus Alkohol durch Aether in gelben Flocken gefällt wird und beim Kochen mit Wasser in β-Nitro-m-Methylbenzenyl-Aminothioxylenol (S. 255) übergeht.

c) **α-Amino-m-Methylbenzenyl-4-Amino-s-m-Thioxylenol:** *B.* Aus der entsprechenden α-Nitroverbindung (S. 255) durch Zinnchlorür (G. SCHULTZ, TICHOMIROW, *J. pr.* [2] **65**, 154). — Röthliche Nädelchen (aus Alkohol von 50%). Schmelzp.: 95°. Wird an der Luft farblos. Leicht löslich in Benzol und Aether. Die Salze dissociiren mit Wasser. Giebt beim Verschmelzen mit Kali m-Toluylsäure (Spl. Bd. II, S. 825).

[Strukturformeln: CH_3-Benzolring mit N= und .C.S. verknüpft mit Ring (CH_3, NH_2, CH_3) oder entsprechender Ring (CH_3, CH_3, NH_2)]

d) **β-Amino-m-Methylbenzenyl-4-Amino-s-m-Thioxylenol** $C_{16}H_{14}NS(NH_2)$. *B.* Aus der entsprechenden Nitroverbindung (S. 255) beim Kochen mit Zinnchlorür und conc. Salzsäure (G. SCHULTZ, TICHOMIROW, *J. pr.* [2] **65**, 159). — Schwach röthliche Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). Schmelzp.: 89°. Leicht löslich in Alkohol. Ziemlich starke Base. — Das Chlorhydrat ist in conc. Salzsäure schwer löslich.

6. *Basen $C_{18}H_{20}N_2$ (*S. 1018*).

Dehydrothio-ψ-Cumidine $C_{18}H_{20}N_2S = (CH_3)_2C_6H<^{N}_{S}>C.C_6H_2(CH_3)_2.NH_2$ *s. Spl. Bd. II, S. 489.*

7. *Basen $C_{19}H_{22}N_2$ (*S. 1018*).

4) ***Desoxycinchonidin*** $C_{19}H_{22}N_2$ *und Derivate s. Hptw. Bd. III, S. 852—853 und Spl. Bd. III, S. 642.*

5) ***Base*** $C_6H_5.C(CH.CH_2.CH_3)$——$CH.CH_3$ (Ring geschlossen durch $NH.N=CH$). **Verbindung** $C_{25}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5.C(C_6H_5.C(OH).CO.CH_3)$——$CH.CH_3$ (Ring geschlossen durch $C_6H_5.N.NH.CO$). *B.* Aus γ-Aceto-α-Methyl-β-γ-Diphenyl-β-γ-Oxidobuttersäure beim Erhitzen mit Phenylhydrazin (JAPP, MICHIE, *Soc.* **83**, 296). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 212° (unter Zersetzung). Unlöslich in Alkohol, Aether, Säuren und Alkalien.

8. *Basen $C_{21}H_{26}N_2$ (*S. 1018*).

2) ***Strychnolin*** *s. Spl. Bd. III, S. 694—695.*

*Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-16}N_2$ (*S. 1019—1022*).

3. *Säuren $C_{13}H_8O_4N_2$ (*S. 1020*).

*S. 1021, Z. 5 v. u. füge hinzu: „Jaubert, B. **31**, 1134".*

Aminophenoxazoncarbonsäure [Strukturformel: HO_2C-Ring·N:Ring·NH_2, ·O·, :O] *s. Spl. Bd. II, S. 912.*

3a. Dioxyphenoxazimcarbonsäure $C_{13}H_8O_5N_2$ —

Als Derivate dieser Säure können die Gallocyaninfarbstoffe (Hptw. Bd. III, S. 677 und Spl. Bd. III, S. 493—494) aufgefasst werden.

[Strukturformel: NH:Ring :N· ·O· Ring mit CO_2H, ·OH, OH]

4. *Säuren $C_{14}H_{10}O_2N_2$ (*S. 1020—1021*).

2) ***Methylphenazoncarbonsäure*** $CH_3.C_6H_3$——$C_6H_3.CO_2H$ (verknüpft durch N:N) *s. Hptw. Bd. IV, S. 1466.*

3) ***Phenylenamidinbenzenyl-o-Carbonsäure*** $C_6H_4<{N \atop NH}>C.C_6H_4.CO_2H$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 562, Z. 4 v. u.*

4) ***Benzenyl-3,4-Diaminobenzoësäure*** $HO_2C.C_6H_3<{NH \atop N}>C.C_6H_5$. **N-Benzylderivat** $HO_2C.C_6H_3<{N(CH_2.C_6H_5) \atop N}>C.C_6H_5$ *s.* „**Dibenzylidenaminobenzoësäure**", *Hptw. Bd. IV, S. 619, Z. 2 v. u.* (*die daselbst gegebene Structurformel ist zu ändern*).

5) ***Chino-a:p-α-Methylchinolin-γ-Carbonsäure:*** *B.* Durch Vereinigen einer Lösung von 30 g 5-Aminochinolin (Hptw. Bd. IV, S. 910) in 200 g absolutem Alkohol mit einer Lösung von 18 g Brenztraubensäure (Spl. Bd. I, S. 235—236) und 10 g Paraldehyd (Spl. Bd. I, S. 471) in 200 g abolutsem Alkohol und 2-tägiges Kochen des Gemisches (Willgerodt, v. Neander, *B.* **33**, 2934). — Orangerothes Pulver. Schmelzp.: 309—310°. Unlöslich in Wasser und Aether, fast unlöslich in Alkohol, löslich in Eisessig. — Das Chlorhydrat ist in Salzsäure sehr wenig löslich, das Natriumsalz in Wasser sehr leicht löslich.

6) ***Chino-p:a-α-Methylchinolin-γ-Carbonsäure:*** *B.* Durch Eintragen einer alkoholischen Lösung von 30 g 6-Aminochinolin (S. 606) zu einer siedenden Lösung von 12 g Paraldehyd (Spl. Bd. I, S. 471) und 20 g Brenztraubensäure (Spl. Bd. I, S. 235—236) in 400 ccm absolutem Alkohol (Willgerodt, Jablonski, *B.* **33**, 2926). — Rothe feinkrystallinische Masse. Schmelzp.: 205°. Löslich in viel siedendem Eisessig. — $NaC_{14}H_9O_2N_2$. Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol + Aether). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Sehr hygroskopisch. — $Cu(C_{14}H_9O_2N_2)_2$. Amorphe grüne Masse. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $C_{14}H_{10}O_2N_2.2HCl$. Gelbe Würfel (aus conc. Salzsäure). Wird von Wasser zerlegt. — $(C_{14}H_{10}O_2N_2)_2H_2PtCl_6$. *B.* Durch Versetzen einer salzsauren Lösung der Säure mit alkoholischer Platinchloridlösung. Brauner krystallinischer Niederschlag. — $C_{14}H_{10}O_2N_2.H_2PtCl_6$. *B.* Durch Zufügen einer Lösung der Säure in conc. Salzsäure zu einer salzsauren Lösung von Platinchlorid. Braune Nadeln. — $C_{14}H_{10}O_2N_2.2H_2SO_4$. Hellgelbe durchsichtige Nadeln.

5. *Säuren $C_{14}H_8O_4N_2$ (*S. 1021*).

2) ***Chino-p:a-Chinolin-α,γ-Dicarbonsäure:*** *B.* Durch Oxydation von Chino-p:a-α-Phenylchinolin-γ-Carbonsäure (S. 725) mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung (Willgerodt, Jablonski, *B.* **33**, 2923). — Weisser Niederschlag. Schmelzp.: 248°. Schwer löslich in Eisessig. — $Ag_2.C_{14}H_6O_4N_2$. Amorpher weisser Niederschlag.

7. *3,4-Toluylendiaminbenzenylcarbonsäure $C_{15}H_{12}O_2N_2$ (*S. 1021*).

4-N-Tolylderivat *s. Hptw. Bd. IV, S. 618, Z. 12 v. u.*

7a. Toluylendiamin-Dioxybenzenyl-o-carbonsäure $C_{15}H_{12}O_4N_2$ =

$(HO)_2C_6H_2(CO_2H).C<{NH \atop N}>C_6H_3.CH_3$.

Toluylendiamin-Dimethoxybenzenyl-o-carbonsäure $(CH_3.O)_2C_6H_2(CO_2H).C<{NH \atop N}>C_6H_3.CH_3$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 618.*

Derivate *s. Hptw. Bd. IV, S. 619, Z. 19 u. 24 v. o.*

7b. Säuren $C_{16}H_{12}O_4N_2$.

1) ***1,2-Naphtochinoxalindiessigsäure*** $C_{10}H_6<{N:C.CH_2.CO_2H \atop N:C.CH_2.CO_2H}$. *B.* Nur als Kaliumsalz durch Verseifen des Diäthylesters (S. 683) mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge erhalten (Thomas-Mamert, Weil, *Bl.* [3] **23**, 441). — $K_2.C_{16}H_{10}O_4N_2$. Beim Ansäuern der wässerigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure entsteht 1,2-Naphto-β-Ketopentamethylenazincarbonsäure (S. 695) und 1,2-Naphto-β-Ketopentamethylenazin (S. 688—689).

Diäthylester $C_{20}H_{20}O_4N_2 = C_{10}H_6{<}\begin{array}{l}N:C.CH_2.CO_2.C_2H_5\\ N:C.CH_2.CO_2.C_2H_5\end{array}$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Ketipinsäureester (Spl. Bd. I, S. 414) und 1,2-Diaminonaphtalin (S. 607—608) (Th.-M., W., *Bl.* [3] **23**, 440). — Stark lichtbrechende, bräunlichgelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 98°. Färbt sich mit $FeCl_3$ nicht, mit conc. Schwefelsäure dunkelroth. Geht durch Einwirkung von Natriumäthylat in 1,2-Naphto-β-Ketopentamethylenazincarbonsäureäthylester (S. 696) über.

1,2-Naphtochinoxalindiessigsäure-4-Sulfonsäure $C_{16}H_{12}O_7N_2S = (SO_3H)C_{10}H_5{<}\begin{array}{l}N:C.CH_2.CO_2H\\ N:C.CH_2.CO_2H\end{array}$. *B.* Durch Verseifen des Aethylesters (s. u.) mit kalter wässeriger Kalilauge und Ansäuern der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure (Thomas-Mamert, Weil, *Bl.* [3] **23**, 449). — Mikroskopische braune Nadeln. Schmilzt und zersetzt sich bis 275° nicht. Die Lösungen fluoresciren nicht. Wird von conc. Schwefelsäure mit organgerother Farbe gelöst. Spaltet beim Erhitzen mit Wasser CO_2 und H_2O ab und geht in 1,2-Naphto-β-Ketopentamethylenazinsulfonsäure(4) (S. 689) über.

Diäthylester $C_{20}H_{20}O_7N_2S = (SO_3H)C_{10}H_5{<}\begin{array}{l}N:C.CH_2.CO_2.C_2H_5\\ N:C.CH_2.CO_2.C_2H_5\end{array}$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Ketipinsäureester (Spl. Bd. I, S. 414) und 1,2-Naphtylendiamin-4-Sulfonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 920) in Eisessiglösung (Th.-M., W., *Bl.* [3] **23**, 449). — Mikroskopische gelbgrüne Nadeln. Schmilzt und zersetzt sich bis 285° nicht. Färbt sich mit conc. Schwefelsäure blutroth.

2) ***2,3-Naphtochinoxalindiessigsäure*** $C_{10}H_6{<}\begin{array}{l}N:C.CH_2.CO_2H\\ N:C.CH_2.CO_2H\end{array}$. **Diäthylester** $C_{20}H_{20}O_4N_2 = C_{10}H_6{<}\begin{array}{l}N:C.CH_2.CO_2.C_2H_5\\ N:C.CH_2.CO_2.C_2H_5\end{array}$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Ketipinsäureester (Spl. Bd. I, S. 414) und 2,3-Diaminonaphtalin (S. 611) (Thomas-Mamert, Weil, *Bl.* [3] **23**, 451). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 139,5°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Aether und Essigsäure. Färbt sich mit conc. Schwefelsäure grün. Geht durch Einwirkung von Natriumäthylat in 2,3-Naphto-β-Ketopentamethylenazincarbonsäureäthylester (S. 696) über.

7c. 3.4-Diphenyl-4-Oxy-5-Ketopyrazolidinisobuttersäure(3) $C_{19}H_{20}O_4N_2 = HN{<}\begin{array}{l}CO.C(C_6H_5)(OH)\\ NH.C(C_6H_5).C(CH_3)_2.CO_2H\end{array}$.

Lacton der 2,3,4-Triphenyl-4-Oxy-5-Ketopyrazolidinisobuttersäure(3) $C_{25}H_{22}O_3N_2 = NH{<}\begin{array}{l}CO - C(C_6H_5).O.CO\\ N(C_6H_5).C(C_6H_5)-C(CH_3)_2\end{array}$. *B.* Aus α,α-Dimethyl-α',β-Diphenyl-α',β-Oxidoglutarsäure und Phenylhydrazin beim Erhitzen auf 100° im Einschmelzrohre (Japp, Michie, *Soc.* **83**, 307). — Farblose Platten (aus Alkohol oder Aether). Schmelzpunkt: 182°. Unlöslich in Sodalösung, bildet aber beim Eindampfen mit alkoholischer Kalilauge ein in Wasser lösliches Natriumsalz; die aus diesem durch H_2SO_4 gefällte Säure geht aber beim Trocknen wieder in das Lacton über.

7d. Säuren $C_{21}H_{22}O_4N_2$.

1) ***Bis-2,4-dimethylpyrrolcarbonsäure(3)-Phenylmethan*** $C_6H_5.CH[C_4(CH_3)_2(CO_2H)>NH]_2$. **Diäthylester, Bis-2,4-dimethylpyrrol-3-carbonsäureäthylester-5-Phenylmethan** $C_{25}H_{30}O_4N_2 = C_{21}H_{20}N_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2,4-Dimethylpyrrol-3-Carbonsäureester und Benzaldehyd bei 90—100° (Feist, *B.* **35**, 1653). — Kryställchen. Schmelzp.: 188°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in Wasser.

Bis-2,4-dimethylpyrrol-3-carbonsäureäthylester-5-p-Nitrophenylmethan $C_{25}H_{29}O_6N_3 = O_2N.C_6H_4.CH[C_4(CH_3)_2(CO_2.C_2H_5)>NH]_2$. *B.* Aus 2,4-Dimethylpyrrol-3-Carbonsäureester und p-Nitrobenzaldehyd bei 120° (F., *B.* **35**, 1653). — Schwefelgelbe Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 192°. Leicht löslich in Alkohol.

2) ***Bis-2,5-dimethylpyrrolcarbonsäure(3)-Phenylmethan*** $C_6H_5.CH[C_4(CH_3)_2(CO_2H)>NH]_2$. **Diäthylester, Bis-2,5-dimethylpyrrol-3-carbonsäureäthylester-4-Phenylmethan** $C_{25}H_{30}O_4N_2 = C_{21}H_{20}N_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 5 g 2,5-Dimethylpyrrol-3-Carbonsäureester mit 6 g Benzaldehyd und 0,1—0,2 g $KHSO_4$ auf 120° (Feist, *B.* **35**, 1651). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 228°. Leicht löslich in heissem Alkohol, ziemlich schwer in Aether, fast unlöslich in Wasser.

Bis-2,5-dimethylpyrrol-3-carbonsäureester-4-Nitrophenylmethan $C_{25}H_{29}O_6N_3$ $= NO_2.C_6H_4.CH[C_4(CH_3)_2(CO_2.C_2H_5)>HN]_2$. a) m-Nitroverbindung. *B.* Aus 2,5-Dimethylpyrrol-3-Carbonsäureester und m-Nitrobenzaldehyd bei 110° (F., *B.* **35**, 1651). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 214°.

b) p-Nitroverbindung. *B.* Aus 2,5-Dimethylpyrrol-3-Carbonsäureester und p-Nitrobenzaldehyd + etwas $KHSO_4$ bei 120° (F., *B.* **35**, 1651). — Gelbgrüne Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 275,5°.

Bis-2,5-dimethyl-1-phenylpyrrol-3-carbonsäureäthylester-4-Phenylmethan $C_{37}H_{38}O_4N_2 = C_6H_5.CH[C_4(CH_3)_2(CO_2.C_2H_5)>N.C_6H_5]_2$. *B.* Aus 2,5-Dimethyl-1-Phenylpyrrol-3-Carbonsäureester und Benzaldehyd bei 120—130° (FEIST, *B.* **35**, 1653). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 160°. Ziemlich schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol.

7e. Bis-2,5-dimethylpyrrolcarbonsäure(3)-4-o-Oxyphenylmethan $C_{21}H_{22}O_5N_2 = HO.C_6H_4.CH[C_4(CH_3)_2(CO_2H)>NH]_2$.

Diäthylester $C_{25}H_{30}O_5N_2 = C_{21}H_{20}N_2O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2,5-Dimethylpyrrol-3-Carbonsäureester und Salicylaldehyd bei 115° (FEIST, *B.* **35**, 1652). — Weisses Pulver (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 212°. Oxydirt sich an der Luft zu einem rothen Farbstoff. $FeCl_3$ färbt die heisse wässerige Lösung tiefroth.

7f. Bis-2,5-dimethylpyrrolcarbonsäure(3)-4-m,p-Dioxyphenylmethan $C_{21}H_{22}O_6N_2 = (HO)_2C_6H_3.CH[C_4(CH_3)_2(CO_2H)>NH]_2$.

Bis-2,5-dimethylpyrrol-3-carbonsäureäthylester-m-Methoxy-p-oxyphenylmethan $C_{26}H_{32}O_6N_2 = (CH_3O)(HO)C_6H_3.CH[C_4(CH_3)_2(CO_2.C_2H_5)>NH]_2$. *B.* Aus 2,5-Dimethylpyrrol-3-Carbonsäureester und Vanillin bei 118° (FEIST, *B.* **35**, 1651). — Krystallinisches Pulver aus Alkohol. Schmelzp.: 216°.

Bis-2,5-dimethylpyrrol-3-carbonsäureäthylester-4-m,p-Methylendioxyphenylmethan $C_{26}H_{30}O_6N_2 = CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3.CH[C_4(CH_3)_2(CO_2.C_2H_5)>NH]_2$. *B.* Aus 2,5-Dimethylpyrrol-3-Carbonsäureester und Piperonal bei 130° (F., *B.* **35**, 1652). — Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 110°.

L. *Basen $C_nH_{2n-16}N_2$ (*S. 1022—1037*).

3. *Basen $C_{14}H_{10}N_2$ (*S. 1022—1024*).

2) ****2-Phenylchinazolin*** $C_6H_4<^{CH:N}_{N=C.C_6H_5}$ (*S. 1022—1023*). ***2-Phenyl-4-Oxychinazolin** $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_4<^{C(OH):N}_{N——C.C_6H_5}$ bezw. $C_6H_4<^{CO.N}_{NH.C.C_6H_5}$ (*S. 1022—1023*). Vgl. dazu *Hptw. Bd. II, S. 1254, Z. 26 v. o.*

2-Phenyl-4,5,7-Trioxychinazolin *s. Hptw. Bd. IV. S. 1023, Z. 17 v. o.*

2-Phenyl-4-Oxy-6-Nitrochinazolin *und sein* **N-Methylderivat** *s. Hptw. Bd. II, S. 1282, Z. 13 u. 17 v. o.*

S. 1023, Z. 13 v. o. Die Structurformel muss lauten: $C_6H_4<^{NH——CO}_{C(C_6H_5):N}$.

S. 1023, Z. 14 v. o. statt: „PCl_5" lies: „Harnstoff".

4) ****2-Phenylchinoxalin*** $C_6H_4<^{N:C.C_6H_5}_{N:CH}$ (*S. 1023*). **2-Phenyl-3-Oxychinoxalin** $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_4<^{N:C.C_6H_5}_{N:C.OH}$. *B.* Durch längeres Erwärmen einer wässerigen Lösung von Benzoylameisensäure mit o-Phenylendiamin-Chlorhydrat und Natriumacetat (BURACZEWSKI, MARCHLEWSKI, *B.* **34**, 4009). — Nadeln. Schmelzp.: 247°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht in warmem Eisessig.

2-o-Nitrophenyl-3-Oxychinoxalin $C_{14}H_9O_3N_3 = C_6H_4<^{N:C.C_6H_4.NO_2}_{N:C.OH}$. *B.* Durch Kochen von o-Nitrobenzoylameisensäure, o-Phenylendiamin-Chlorhydrat und Natriumacetat in wässeriger Lösung (B., M., *B.* **34**, 4008). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 295°. Unlöslich in Wasser, sonst schwer löslich.

2-o-Oxyphenyl-3-Oxychinoxalin $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}N:C.C_6H_4.OH\\ \vdots\\ N:C.OH\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Lösen von Cumarophenazin (s. u.) in siedenden Aetzalkalien und Fällen mit Säuren (M., Sosnowski, *B.* **34**, 1110). Aus o-Oxybenzoylameisensäure (erhalten durch Diazotiren von Isatinsäure) und o-Phenylendiamin-Chlorhydrat in essigsaurer Lösung (M., S., *B.* **34**, 2296). — Dunkelgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 296° (bei langsamem Erhitzen 289°). Ziemlich schwer löslich. Lösung in conc. Schwefelsäure dunkelrothbraun.

Anhydrid, Cumarophenazin $C_{14}H_8ON_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}C:N\\ \vdots\\ O.C:N\end{smallmatrix}>C_6H_4$. *B.* Durch Zufügen von Natriumnitrit zu einer Lösung von 2-o-Aminophenyl-3-Oxychinoxalin in siedender alkoholischer Salzsäure (M., S., *B.* **34**, 1110). Durch trockene Destillation von 2-o-oxyphenyl-3-oxychinoxalinsulfonsaurem Baryum (s. u.) (M., S., *B.* **34**, 2296). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 173,5°. Sublimirt in Nadeln. Ziemlich leicht löslich. Die alkoholische Lösung fluorescirt schwach bläulich. Lösung in Säuren gelb. Unlöslich in kalten Alkalien, in siedenden Alkalien unter Bildung von 2-o-Oxyphenyl-3-Oxychinoxalin (s. o.) löslich.

2-o-Oxyphenyl-3-Oxy-7(6)-Chlorchinoxalin $C_{14}H_9O_2N_2Cl = HO.C_6H_4.C_8H_4N_2Cl.OH$. *B.* Aus o-Oxybenzoylameisensäure, p-Chlor-o-phenylendiamin-Chlorhydrat und Natriumacetat in Eisessig (Koaczynski, M., *B.* **35**, 4334). — Gelbe Nadeln aus Alkohol Schmelzp.: 286—287°. Leicht löslich in Alkalien und conc. Säuren.

Anhydrid, Chlorcumarophenazin $C_{14}H_7ON_2Cl = C_6H_4<\begin{smallmatrix}C:N\\ \vdots\\ O.C:N\end{smallmatrix}>C_6H_3Cl$. *B.* Entsteht in kleiner Menge durch trockene Destillation von 2-o-oxyphenyl-3-oxy-7(6)-chlorchinoxalinsulfonsaurem Baryum (s. u.) (K., M., *B.* **35**, 4335). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 149—150°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Die alkoholische Lösung fluorescirt grünlich.

2-o-Oxyphenyl-3-Oxychinoxalinsulfonsäure(x) $C_{14}H_{10}O_5N_2S$. *B.* Durch Erwärmen von 2-o-Oxyphenyl-3-Oxychinoxalin (s. o.) mit conc. Schwefelsäure (M., S., *B.* **34**, 1111). — Goldgelbe Nädelchen. Schmilzt noch nicht bei 300°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Benzol. Bei der trockenen Destillation des Baryumsalzes entsteht Cumarophenazin (s. o.) (M., S., *B.* **34**, 2296). — $Na.C_{14}H_9O_5N_2S$ (bei 130°). Gelbbraune wasserhaltige Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ba(C_{14}H_9O_5N_2S)_2$. Hellgelbe Nädelchen (aus sehr viel Wasser).

2-o-Oxyphenyl-3-Oxy-7(6)-Chlorchinoxalinsulfonsäure $C_{14}H_9O_5N_2ClS = C_{14}H_8O_2N_2Cl.SO_3H$. *B.* Durch Erwärmen von 2-o-Oxyphenyl-3-Oxy-7(6)-Chlorchinoxalin (s. o.) mit Schwefelsäure (K., M., *B.* **35**, 4335). — $Na.C_{14}H_8O_5N_2ClS + 3H_2O$. Krystalle aus Wasser. Wird bei 125° wasserfrei. — $Ba(C_{14}H_8O_5N_2ClS)_2$. Gelblichweisser, schwer löslicher Niederschlag. Liefert bei der Destillation geringe Mengen Chlorcumarophenazin (s. o.).

2-Phenyl-3-Oxy-6- (oder 7)-Aethoxychinoxalin $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_2H_5O.C_6H_3<\begin{smallmatrix}N:C.C_6H_5\\ \vdots\\ N:C.OH\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Erhitzen von Benzoylameisensäure mit 4-Aethoxy-1,2-Phenylendiamin in wässeriger Lösung (B., M., *B.* **34**, 4009). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 205°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol.

2-o-Nitrophenyl-3-Oxy-6- (oder 7)-Aethoxychinoxalin $C_{16}H_{13}O_4N_3 = C_2H_5O.C_6H_3<\begin{smallmatrix}N:C.C_6H_4.NO_2\\ \vdots\\ N:C.OH\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Erwärmen einer wässerigen Lösung von o-Nitrobenzoylameisensäure mit 4-Aethoxy-1,2-phenylendiamin-Chlorhydrat und Natriumacetat (B., M., *B.* **34**, 4009). — Gelblich. Schmelzp.: 215—216°. Ziemlich leicht löslich.

2-o-Oxyphenyl-3-Oxy-6(7)-Aethoxychinoxalin $C_{16}H_{14}O_3N_2 = C_2H_5O.C_6H_3<\begin{smallmatrix}N:C.C_6H_4.OH\\ \vdots\\ N:C.OH\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Kochen von o-Oxybenzoylameisensäure mit 4-Aethoxy-1,2-phenylendiamin-Chlorhydrat in wässeriger Lösung (M., S., *B.* **34**, 2298). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol und Essigsäure). Schmelzp.: 242—243°. Leicht löslich in Eisessig und Aether, löslich in conc. Schwefelsäure mit dunkelrothbrauner Farbe unter Bildung einer in Wasser leicht löslichen Sulfonsäure.

Anhydrid, Aethoxycumarophenazin $C_{16}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}C:N\\ \vdots\\ O.C:N\end{smallmatrix}>C_6H_3.O.C_2H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf eine alkoholisch-salzsaure Lösung von

2-o-Aminophenyl-3-Oxy-6(7)-Aethoxychinoxalin (M., S., *B.* **34**, 2297). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 162,5°. Leicht löslich. Die Chloroformlösung fluorescirt bläulich.

7) *Derivate des ***1-Phenylphtalazins*** $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5):N \\ CH \text{———} N\end{matrix}$ (*S. 1023, Z. 19—9 v. u.*).

1-p-Oxyphenyl-3-Phenylphtalazon(4) $C_{20}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_4.OH):N \\ CO \text{———} N.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von Phenolphtaleïnoxim oder von 4'-Oxybenzophenoncarbonsäure(2) mit Phenylhydrazin, Essigsäure und Wasser oder Alkohol (MEYER, *M.* **20**, 354). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 272°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser.

8) ***Dihydro-Acenaphtenperidiazin:*** $C_{10}H_6<\begin{matrix}C:N.CH_2 \\ | \quad\quad | \\ C:N.CH_2\end{matrix}$

B. 6 g Acenaphtenchinon, in Eisessig gelöst, wurden allmählich mit wasserfreiem Aethylendiamin versetzt und etwa 1 Stunde am Rückflusskühler erhitzt (AMPOLA, RECCHI, *R. A. L.* [5] **8** I, 213—214). — Nadeln. Schmelzp.: 143°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in organischen Solventien und Mineralsäuren. $(C_{14}H_{10}N_2)_2H_2PtCl_6$. Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, durch Wasser leicht zersetzlich. — Pikrat $C_{14}H_{10}N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Blättchen. Schmelzp.: 210°. — Dibromid $C_{14}H_{10}N_2Br_2$. *B.* Beim Versetzen einer Chloroformlösung von Dihydroacenaphtenperidiazin mit Brom (A., R.). Höchst unbeständige Verbindung, die schon an der Luft Brom verliert unter Rückbildung von Dihydroacenaphtendiazin. Beim Kochen ihrer Lösung in Eisessig liefert sie unter HBr-Abspaltung das Monobromderivat $C_{14}H_9N_2Br$ (s. u.).

Monobromderivat $C_{14}H_9N_2Br$. *B.* Beim Kochen der Eisessiglösung des Dibromids vom Dihydroacenaphtenperidiazin (s. o.) (A., R., *R. A. L.* [5] **8** I, 215). — Gelbe beständige Krystalle. Löslich in Alkohol und verdünnter Essigsäure. Schmilzt bei hoher Temperatur. Giebt bei Behandlung mit verdünnter Kalilauge in der Wärme das Brom ab unter Rückbildung von Dihydroacenaphtenperidiazin.

****Verbindungen*** $C_{14}H_{10}ON_2$ (*S. 1023*).

S. 1023, Z. 4 v. u. statt: „$C_{14}H_{10}N_2O_2$" lies: „$C_{14}H_{10}N_2O$".

Dibenzenylazoxim $\begin{matrix}C_6H_5.C:N \\ | \quad >O \\ N:C.C_6H_5\end{matrix}$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1207 u. Spl. Bd. II, S. 755.*

Dinitrodibenzenylazoxim $C_{14}H_8O_5N_4 = \begin{matrix}NO_2.C_6H_4.C:N \\ | \quad >O \\ N:C.C_6H_4.NO_2\end{matrix}$. *B.* Bei der Oxydation von m-Nitrobenzaldoxim mit Sulfomonopersäure, neben anderen Verbindungen (BAMBERGER, SCHEUTZ, *B.* **34**, 2029). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 147,5—149,5° (uncorr.). Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol und Benzol.

Oxybenzenylazoximbenzenyl $\begin{matrix}HO.C_6H_4.C:N \\ | \quad >O \\ N\cdot C.C_6H_5\end{matrix}$. a) *o-Oxyverbindung nebst* **Methyläther** *und* **Benzoylderivat** *s. Hptw. Bd. II, S. 1503, Z. 8, 16 u. 20 v. o.*

b) *m-Oxyverbindung nebst* **Aethyläther** *und* **Benzoylderivat** *s. Hptw. Bd. II, S. 1519.*

c) *p-Oxyverbindung nebst* **Methyläther** *und* **Benzoylderivat** *s. Hptw. Bd. II, S. 1531, Z. 21 v. o.; S. 1532, Z. 5 u. 21 v. o.*

Diphenylfurazan $C_{14}H_{10}ON_2 = \begin{matrix}C_6H_5.C:N \\ C_6H_5.C:N\end{matrix}>O$ *und Derivate s. Hptw. Bd. III, S. 292 u. Spl. Bd. III, S. 223.*

****Verbindungen*** $C_{14}H_{10}N_2S$ (*S. 1023—1024*). b) Anhydro-o-Oxyphenylthiotetrahydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}N \text{———} C.S \\ CH_2.N\end{matrix}>C_6H_4$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 634, Z. 15 v. u.*

c) Diphenylthiobiazol $C_{14}H_{10}N_2S = \begin{matrix}N:C.C_6H_5 \\ | \quad >S \\ N\cdot C.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von a,b-Dibenzoylhydrazin (Spl. Bd. II, S. 808) mit P_2S_5 (STOLLÉ, *B.* **32**, 798). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 141—142°. Kp_{17}: 259°. Ziemlich löslich in Aether, unlöslich in Wasser.

4. *Basen $C_{15}H_{12}N_2$ (*S. 1024—1029*).

4) ***2-Amino-3-Phenylchinolin*** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:C.C_6H_5\\ N=C.NH_2\end{matrix}\right.$ (*S. 1025*). *B.* Durch Reduction von α-Phenyl-o-Nitrozimmtsäurenitril (Spl. Bd. II, S. 873) (Pschorr, Wolfes, *B.* **32**, 3402).

***2-Amino-3-p-Nitrophenylchinolin** $C_{15}H_{11}O_2N_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:C.C_6H_4.NO_2\\ N=C.NH_2\end{matrix}\right.$ (*S. 1025*). *B.* Durch Erhitzen von α-p-Nitrophenyl-o-Acetaminozimmtsäurenitril (Spl. Bd. II, S. 874) mit Alkohol und rauchender Salzsäure auf 100° (P., W., *B.* **32**, 3403).

2-Amino-3-p-Methoxyphenylchinolin $C_{16}H_{14}ON_2 = NC_9H_5(NH_2)(C_6H_4.O.CH_3)$. *B.* Durch Reduction von α-p-Methoxyphenyl-o-Nitrozimmtsäurenitril (Spl. Bd. II, S. 1006) mit Sn + rauchender Salzsäure in Alkohol (Pschorr, Wolfes, *B.* **32**, 3401). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 151—152° (corr.). Löslich in 35 Thln. siedendem Alkohol, etwas leichter in Nitrobenzol und Toluol, schwerer in Aceton, Chloroform und Aether, sehr wenig in Ligroïn und Wasser. — Chlorhydrat. Nadeln. Schmelzp.: 226°. Schwer löslich in Wasser. — Platinsalz. Nadeln, die sich bei 240° zersetzen. Sehr wenig löslich in Wasser. — Nitrat. Schmelzp.: 207°. — Sulfat. Schmelzp.: 228°. — Pikrat. Nadeln, die sich bei 256° zersetzen.

7) ***6-Amino-4-Phenylchinolin*** $H_2N\cdot C_6H_3\left\langle\begin{matrix}C(C_6H_5):CH\\ N\cdot\quad\ \ CH\end{matrix}\right.$ (*S. 1026*). *B.* {.... (Königs, Meimberg, ...}; D.R.P. 79385; *Frdl.* **IV**, 1148).

9) ***4-Amino-3-Phenylisochinolin*** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(NH_2):C.C_6H_5\\ CH\quad\ \ N\end{matrix}\right.$ (*S. 1026*). **4-Amino-3-Phenyl-1-Oxyisochinolin** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(NH_2):C.C_6H_5\\ C(OH):N\end{matrix}\right.$ s. **Aminoisobenzalphtalimidin** *Hptw. Bd. II, S. 1712.*

14 und 15) ***2-Phenyl-6-Methylchinoxalin*** $H_3C\cdot C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N:C.C_6H_5\\ N:CH\end{matrix}\right.$ und ***2-Phenyl-7-Methylchinoxalin*** $H_3C\cdot C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N:C.C_6H_5\\ N:CH\end{matrix}\right.$ (*S. 1027*). **2-o-Nitrophenyl-3-Oxy-6-(oder 7)-Methylchinoxalin** $C_{15}H_{11}O_3N_3 = CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N:C.C_6H_4.NO_2\\ N:C.OH\end{matrix}\right.$. *B.* Durch Erwärmen einer wässerigen Lösung von o-Nitrobenzoylameisensäure (Hptw. Bd. II, S. 1600) mit 3,4-Toluylendiamin-Chlorhydrat (Hptw. Bd. IV, S. 611) und Natriumacetat (Buraczewski, Marchlewski, *B.* **34**, 4009). — Nadeln. Schmelzp: 293—294°.

2-o-Oxyphenyl-3-Oxy-6-(oder 7)-Methylchinoxalin $C_{15}H_{12}O_2N_2 = CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N:C.C_6H_4.OH\\ N:C.OH\end{matrix}\right.$. *B.* Durch anhaltendes Kochen von D^(2(3))-Methylcumarophenazin (s. u.) mit Aetzalkalien (M., Sosnowski, *B.* **34**, 1112). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 261°. Wird von heisser conc. Schwefelsäure in eine leicht lösliche Sulfonsäure übergeführt.

Anhydrid, D^(2(3))-Methylcumarophenazin $C_{15}H_{10}ON_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C:N\\ O.C:N\end{matrix}\right\rangle C_6H_3.CH_3$. *B.* Aus 2-o-Aminophenyl-3-Oxy-6(7)-Methylchinoxalin und Natriumnitrit in siedender alkoholischer Salzsäure (M., S., *B.* **34**, 1111). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 133—134°. Sehr leicht löslich. Die alkoholische Lösung fluorescirt bläulich. Lösung in conc. Schwefelsäure hellgelb. Wird durch Kochen mit Aetzalkalien zu 2-o-Oxyphenyl-3-Oxy-6-(oder 7)-Methylchinoxalin (s. o.) aufgespalten.

16) ***1-Benzylphtalazin*** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH_2.C_6H_5):N\\ CH\quad\quad\quad N\end{matrix}\right.$ (*S. 1027*). **6-(oder 7)-Aethoxy-1-Benzyl-3-Phenylphtalazon(4)** $C_{23}H_{20}O_2N_2 = C_2H_5.O.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}C(CH_2.C_6H_5):N\\ CO\text{———}N.C_6H_5\end{matrix}\right.$. *B.* Aus Aethoxydesoxybenzoïncarbonsäure mit Phenylhydrazin (Onnertz, *B.* **34**, 3740). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 126—127°.

S. 1027, Z. 6 v. u. Die Structurformel muss lauten: $\begin{matrix} C(C_6H_5){=}N \\ C(C_6H_5){:}CH \end{matrix}\!\!>\!N.C_6H_5$.

18) ****3,5-Diphenylpyrazol*** $\begin{matrix} C_6H_5.C.CH{:}C.C_6H_5 \\ N \text{——} NH \end{matrix}$ (*S. 1028*). *B.* Durch Einwirkung 50%iger wässeriger Hydrazinhydratlösung auf alkoholische Lösungen der sauren oder der nichtsauren Form von Dibenzoylmethan (Spl. Bd. III, S. 224, 225) (J. Wislicenus, *A.* **308**, 254). Beim Kochen von α-Oxybenzalacetophenon (Spl. Bd. III, S. 224) mit Semicarbazid in wässerig-alkalischer Lösung (Posner, *B.* **34**, 3984). Aus Benzoylphenylacetylen (Spl. Bd. III, S. 187) und Hydrazin (Moureu, Brachin, *C. r.* **136**, 1264). — Kurze Krystalle aus Alkohol. Schmilzt bei 199—200°. Sublimirt bei 202°. — Das Chlorhydrat $C_{15}H_{12}N_2.HCl$ bildet sich beim Erhitzen des Dibenzoylmethansemicarbazons (Spl. Bd. III, S. 226) mit alkoholischer Salzsäure. Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Schmelzpunkt: 232—233° (J. W., *A.* **308**, 257).

***1,3,5-Triphenylpyrazol** $C_{21}H_{16}N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5.C.CH{:}C.C_6H_5 \\ N \text{—} N.C_6H_5 \end{matrix}$ (*S. 1028*). *B.* Aus der sauren oder der nichtsauren Form des Dibenzoylmethans (Spl. Bd. III, S. 224, 225) und Phenylhydrazin in Eisessig (J. W., *A.* **308**, 258). Aus Benzoylphenylacetylen (Spl. Bd. III, S. 187) und Phenylhydrazin (M., B., *C. r.* **136**, 1264). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 136,5—137,5° (J. W.); 139,5° (M., B.).

3-Phenyl-5-p-Methoxyphenylpyrazol $C_{16}H_{14}ON_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5.C.CH{:}C.C_6H_4.O.CH_3 \\ N \text{——} NH \end{matrix}$. *B.* Aus Phenylanisoylacetylen (Hptw. Bd. III, S. 250, Z. 10 v. u.) und Hydrazin (Moureu, Brachin, *C. r.* **136**, 1264). — Weisse Nadeln aus Holzgeist. Schmelzp.: 163° bei raschem, 170° bei langsamem Erhitzen.

21) ****4,5-Diphenylglyoxalin*** $\begin{matrix} C_6H_5.C.NH \\ C_6H_5.C{-}N \end{matrix}\!\!>\!CH$ (*S. 1028*). *B.* Durch Einwirkung von Formaldehyd in 40%iger Lösung und conc. wässerigem bezw. methylalkoholischem Ammoniak auf Benzil (Spl. Bd. III, S. 221) in alkoholischer Lösung (Pinner, *B.* **35**, 4137); daneben entstehen die Einwirkungsproducte des NH_3 auf das Benzil. — $C_{15}H_{12}N_2.HCl$. Blättchen. Schmelzp.: 202°. — $C_{15}H_{12}N_2.H_2SO_4$. Schmilzt oberhalb 280° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (P., *B.* **35**, 4142).

Sauerstoffhaltige und schwefelhaltige Derivate *s. Hptw. Bd. III, S. 223, Z. 5 v. u. bis S. 225, Z. 13 v. o. nebst Berichtigung im Spl. Bd. III, S. 164, ferner Hptw. Bd. III, S. 227, Z. 21–14 v. u.*

N-Methyldiphenylglyoxalin $C_{16}H_{14}N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5.C.N(CH_3) \\ C_6H_5.C \text{——} N \end{matrix}\!\!>\!CH$. *B.* Durch Erhitzen von Diphenylglyoxalin mit CH_3J und etwas Alkohol auf 100° (Pinner, *B.* **35**, 4139). — Krystalle (aus Alkohol und Wasser). Schmelzp.: 147°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in warmem Benzol, schwer in Ligroïn.

22) ***2-Styrylbenzimidazol*** $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} N \\ NH \end{matrix}\!>\!C.CH{:}CH.C_6H_5$. **Dibromderivat** $C_{15}H_{10}N_2Br_2 + \frac{1}{2}H_2O$ = $C_6H_2Br_2\!<\!\begin{matrix} N \\ NH \end{matrix}\!>\!C.CH{:}CH.C_6H_5 + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 5 g 2-Methyl-4,6-Dibrombenzimidazol (S. 587) mit 2,25 g Benzaldehyd auf 200° (Baczyński, Niementowski, *C.* **1902** II, 940). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 182—186°. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ o,p-Dibrombenzimidazol (S. 582).

Tetrabromderivat $C_{15}H_8N_2Br_4$ = $C_6Br_4\!<\!\begin{matrix} N \\ NH \end{matrix}\!>\!C.CH{:}CH.C_6H_5$. *B.* Aus 2-Methyltetrabrombenzimidazol (S. 587) und Benzaldehyd (B., N., *C.* **1902** II, 940). — Hellgelbe Plättchen, die ein bei 110° entweichendes Molekül Krystallwasser enthalten. Schmelzp.: 240—246°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Tetrabrombenzimidazol (S. 582).

23) ***Trimethylen-1,2-Naphtochinoxalin:*** **Ketoderivat, 1,2-Naphto-β-Ketopentamethylenazin** $C_{15}H_{10}ON_2$ = $C_{10}H_6\!<\!\begin{matrix} N{:}C.CH_2 \\ N{:}C.CH_2 \end{matrix}\!>\!CO$. *B.* Man kocht die wässerige Lösung des Kaliumsalzes der 1,2-Naphtochinoxalindiessigsäure (S. 682) mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt von der ausgeschiedenen 1,2-Naphto-β-Ketopentamethylenazincarbonsäure (S. 695) ab, lässt

[Structural formula: naphthalene ring fused with $\begin{matrix} N{:}C.CH_2 \\ N{:}C.CH_2 \end{matrix}\!>\!CH_2$]

das Sulfat auskrystallisiren, zersetzt dieses mit Natronlauge und schüttelt mit Chloroform aus (THOMAS-MAMERT, WEIL, *Bl.* [3] **23**, 448 ff.). — Braungrüne, sehr zersetzliche Nadeln. Die Lösungen fluoresciren stark grün. — Sulfat $C_{15}H_{12}O_5N_2S$. Braune Nadeln aus Eisessig. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Eisessig. Zersetzt sich oberhalb 262°, ohne zu schmelzen. Färbt sich mit conc. Schwefelsäure blutroth. Die Lösungen fluoresciren nicht.

α-Brom-1,2-Naphto-β-Ketopentamethylenazin $C_{15}H_9ON_2Br$ = $C_{10}H_6<\begin{matrix}N:C.CHBr\\ N:C-CH_2\end{matrix}>CO$. *B.* Aus Brom, gelöst in CCl_4, und 1,2-Naphto-β-Ketopentamethylenazin (s. o.) (TH.-M., W., *Bl.* [3] **23**, 442). — Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 275° nicht.

1,2-Naphto-β-Ketopentamethylenazinsulfonsäure(4) $C_{15}H_{14}O_4N_2S$ = $(SO_3H)C_{10}H_5<\begin{matrix}N:C.CH_2\\ N:C.CH_2\end{matrix}>CO$. *B.* Durch Erhitzen der 1,2-Naphtochinoxalindiessigsäure-4-Sulfonsäure (S. 683) mit Wasser (THOMAS-MAMERT, WEIL, *Bl.* [3] **23**, 450). — Schmilzt und zersetzt sich bis 230° nicht. Wird bei 160° wasserfrei. Ist wasserfrei sehr hygroskopisch.

24) ***2-Methyl-4-γ-Pyridylchinolin:*** *B.* Durch Erwärmen des Anils vom γ-Acetoacetylpyridin (S. 136) mit conc. Schwefelsäure (TSCHERNE, *M.* **22**, 621). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 101—102°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und heissem Ligroïn, unlöslich in Wasser.

25) ***6-Methyl-4-Phenylchinazolin*** $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}C(C_6H_5):N\\ N \text{———} CH\end{matrix}$.

6-Methyl-4-Phenyl-2-Chlorchinazolin $C_{15}H_{11}N_2Cl = CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}C(C_6H_5):N\\ N \text{———} CCl\end{matrix}$. *B.* Durch Kochen von 6-Methyl-4-Phenyl-2-Ketodihydrochinazolin (s. u.) mit $POCl_3 + PCl_5$ (HANSCHKE, *B.* **32**, 2024). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 140—141°.

6-Methyl-4-Phenyl-2-Ketodihydrochinazolin $C_{15}H_{12}ON_2 = CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}C(C_6H_5):N\\ NH \text{——} CO\end{matrix}$. *B.* Durch 10 minutenlanges Erhitzen von 2-Amino-5-Methylbenzophenon mit Harnstoff auf 180—190° (HANSCHKE, *B.* **32**, 2023). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 283—285°. Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. — $C_{15}H_{12}ON_2.HCl$. Gelbe Nadeln. Wird von Wasser zerlegt. — $C_{15}H_{12}ON_2.HNO_3$. Gelbe Nadeln, die bei 200° aufschäumen. — $(C_{15}H_{12}ON_2)_2H_2Cr_2O_7$.

6-Methyl-4-Phenyl-1-Benzoyl-2-Ketodihydrochinazolin $C_{22}H_{16}O_2N_2 = C_{15}H_{11}(CO.C_6H_5)ON_2$. Nadeln oder Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 121—122° (H., *B.* **32**, 2024).

26) ***4-p-Tolylchinazolin*** $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_4.CH_3):N\\ N \text{———} CH\end{matrix}$. **4-p-Tolyl-2-Ketodihydrochinazolin** $C_{15}H_{12}ON_2 = C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_4.CH_3):N\\ NH \text{———} CO\end{matrix}$. *B.* Beim 1-stdg. Erhitzen gleicher Gewichtsmengen o-Aminophenyl-p-Tolylketon und Harnstoff auf 180—190° (KIPPENBERG, *B.* **30**, 1135). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 286°. Leicht löslich in Eisessig, $CHCl_3$, und $CH_3.OH$, ziemlich leicht in heissem Alkohol, schwer in Aceton, Essigester, Aether und Ligroïn, unlöslich in Wasser. Starke Base. — $C_{15}H_{12}ON_2.HAuCl_4 + H_2O$. Schmelzp.: 251—252° (unter Zersetzung).

27) ***p-Tolylphtalazin*** $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_4.CH_3):N\\ CH \text{———} N\end{matrix}$. Derivate *s. Hptw. Bd. IV, S. 1028, Z. 3 v. u. und S. 1029, Z. 1 v. o.*

28) ***Methyl-β-Naphtylpyrimidin.*** Oxyderivat *s. Hptw. Bd. IV, S. 1029, Z. 3 v. o.*

29) ***2,4-Diphenylimidazol*** $C_6H_5.C<\begin{matrix}N-C.C_6H_5\\ NH.CH\end{matrix}$. (Vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1028, Nr. 20 eine Verbindung, welche mit dem 2,4-Diphenylimidazol desmotrop sein sollte.) *B.* Durch 3—4-stdg. Kochen von Benzamidin mit ω-Bromacetophenon in Chloroform (KUNCKELL, *B.* **34**, 639). — Stark lichtbrechende Krystalle aus Alkohol. Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 193°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Essigsäure. — $C_{15}H_{12}N_2.HCl$. Schmelzp.: 264°. Löslich in heissem Wasser und Alkohol. — $AgC_{15}H_{11}N_2$. Flocken.

2,4-Diphenyl-N-Aethylimidazol $C_{17}H_{16}N_2 = C_6H_5.C:N_2(C_2H_5):C_8H_6$. *B.* Durch Schütteln von 2,4-Diphenylimidazoljodäthylat (s. u.) mit feuchtem Ag_2O in Alkohol

(KUNCKELL, DONATH, *B.* **34**, 1831). Durch längeres Kochen von 2,4-Diphenylimidazolsilber (S. 869) mit C_2H_5J (K., D.). — Nadeln (aus viel Benzol). Schmelzp.: 194°. Leicht löslich in Alkohol.

2,4-Diphenylimidazoljodäthylat $C_{17}H_{17}N_2J = C_6H_5.C\lt\begin{matrix}N(C_2H_5)(J).C.C_6H_5\\ NH \text{———} CH\end{matrix}$. *B.* Durch 3–4-stdg. Kochen von 2,4-Diphenylimidazol mit C_2H_5J in Alkohol (K., D., *B.* **34**, 1831). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser. Liefert durch Schütteln mit feuchtem Ag_2O + Alkohol 2,4-Diphenyl-N-Aethylimidazol (s. o.).

2,4-Diphenyl-N-Aethylimidazoljodäthylat $C_{19}H_{21}N_2J = C_{17}H_{16}N_2.C_2H_5J$. *B.* Durch 3-stdg. Kochen von 2,4-Diphenyl-N-Aethylimidazol (S. 689–690) mit C_2H_5J in Alkohol (K., D., *B.* **34**, 1831). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 154°.

2,4-Diphenyl-N-Phenacylimidazol $C_{23}H_{18}ON_2 = C_6H_5.C\,N_2(CH_2.CO.C_6H_5):C_2H_6$. *B.* Durch Kochen von 2,4-Diphenylimidazol-N-Phenacylbromid (s. u.) mit Alkohol + verdünnter Natronlauge (K., D., *B.* **34**, 1832). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 142° bis 143°. Schwer löslich in verdünntem Alkohol. Beim Erhitzen mit Phenacylbromid in Alkohol entsteht 2,4-Diphenylimidazol-N-Phenacylbromid.

Brom-2,4-Diphenyl-N-Phenacylimidazol $C_{23}H_{17}ON_2Br$. *B.* Durch Zutropfen überschüssigen Broms zu 2 g 2,4-Diphenyl-N-Phenacylimidazol (s. o.) in 10 ccm Chloroform (K., D., *B.* **34**, 1833). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 176°.

2,4-Diphenylimidazol-N-Phenacyl-N-Bromid $C_{23}H_{19}ON_2Br = C_6H_5.C\lt\begin{matrix}N(CH_2.CO.C_6H_5)(Br).C.C_6H_5\\ NH \text{————} CH\end{matrix}$. *B.* Durch 3-stdg. Kochen von 2,4-Diphenylimidazol oder 2,4-Diphenyl-N-Phenacylimidazol (s. o.) mit Phenacylbromid in Alkohol (K., D., *B.* **34**, 1832). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 222°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in heissem Wasser. Durch Kochen mit Alkohol + verdünnter Natronlauge entsteht 2,4-Diphenyl-N-Phenacylimidazol.

2,4-Diphenyl-N-Phenacylimidazol-N'-Jodäthylat $C_{25}H_{23}ON_2J = C_6H_5.C\lt\begin{matrix}N(C_2H_5)(J) \text{———} C.C_6H_5\\ N(CH_2.CO.C_6H_5).CH\end{matrix}$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von 0,8 g 2,4-Diphenyl-N-Phenacylimidazol (s. o.) mit 0,5 g C_2H_5J und 10 ccm Alkohol auf 120° (K., D., *B.* **34**, 1833). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 202°. Leicht löslich in Alkohol.

2,4-Diphenylimidazol-N-Essigsäureäthylester-N-Chlorid $C_{19}H_{19}O_2N_2Cl = C_6H_5.C\lt\begin{matrix}N(CH_2.CO_2C_2H_5)(Cl).C.C_6H_5\\ NH \text{————} CH\end{matrix}$. *B.* Durch Kochen von 2,4-Diphenylimidazol mit Chloressigester in Alkohol (K., D., *B.* **34**, 1832). — Nadeln. Schmelzp.: 260°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

2,4-Diphenylimidazol-N-Essigsäureäthylester-N-Bromid $C_{19}H_{19}O_2N_2Br = (C_6H_5)_2C_3H_2N_2(CH_2.CO_2C_2H_5)Br$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 236°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether (K., D., *B.* **34**, 1832).

30) ***Benzylen-Tolimidazol*** $CH_3.C_6H_3\lt\begin{matrix}N\\ N\end{matrix}\text{—}C\lt\begin{matrix}\\ CH_2\end{matrix}\gt C_6H_4$. **Toluylenphtalamidon** $C_{15}H_{10}ON_2 = H_3C.C_6H_3\lt\begin{matrix}N\\ N\end{matrix}\gt C\lt\begin{matrix}\\ CO\end{matrix}\gt C_6H_4$ *und* **Derivate** *s. Hptw. Bd. IV, S. 618–619.*

Verbindungen $C_{15}H_{12}ON_2$ (*S. 1028–1029*). c) **2-Amino-4,5-Diphenyloxazol** $\begin{matrix}C_6H_5.C.N\\ C_6H_5.C.O\end{matrix}\gt C.NH_2$ *s.* **α,β-Diphenylacetylenureïn**, *Hptw. Bd. III, S. 223; Berichtigung dazu im Spl. Bd. III, S. 164.*

d) Homobenzenylazoximbenzenyl $CH_3.C_6H_4.C\lt\begin{matrix}N.O\\ N\end{matrix}\gt C.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1344.*

Oxyderivate von Homobenzenylazoximbenzenylen $CH_3.C_6H_3(OH).C\lt\begin{matrix}N.O\\ N\end{matrix}\gt C.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1546, Z. 7 v. o. und S. 1547, Z. 9 v. u.*

5. *Basen $C_{16}H_{14}N_2$ (*S. 1029–1034*).

2) ****Isoflavanilin, 4-Methyl-2-o-Aminophenylchinolin*** $C_6H_4\lt\begin{matrix}C(CH_3):CH\\ N \text{————} C.C_6H_4.NH_2\end{matrix}$ (*S. 1029*). *B.* Bei der Einwirkung von NaOH auf die wässerig-

alkoholische Lösung des o-Acetaminoacetophenons (Spl. Bd. III, S. 94), neben dem Acetylderivat (s. u.), (viel) 2-Oxylepidin (S. 201), 4-Oxychinaldin (S. 199) und o-Aminoacetophenon (Spl. Bd. III, S. 94) (CAMPS, *B.* **32**, 3231). Entsteht zuweilen bei der Destillation von o-Aminoacetophenon (C.). — Nadeln (aus Ligroïn oder Alkohol). Schmelzp.: 83—84°. In Wasser mit intensiv gelber Farbe löslich.

***Formylderivat** $C_{17}H_{14}ON_2$ = $NC_9H_5(CH_3).C_6H_4.NH.CHO$ (*S. 1029*). *B.* Aus Isoflavanilin und Ameisensäure (CAMPS, *B.* **32**, 3232).

Acetylderivat $C_{18}H_{16}ON_2$ = $NC_9H_5(CH_3).C_6H_4.NH.CO.CH_3$. *B.* Bei der Einwirkung von NaOH auf o-Acetaminoacetophenon (Spl. Bd. III, S. 94) in siedender wässerig-alkoholischer Lösung, neben anderen Producten (C., *B.* **32**, 3231). — Breite Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 138°.

Propionylderivat $C_{19}H_{18}ON_2$ = $NC_9H_5(CH_3).C_6H_4.NH.CO.C_2H_5$. Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 137° (C., *Ar.* **237**, 677).

Butyrylderivat $C_{20}H_{20}ON_2$ = $NC_9H_5(CH_3).C_6H_4.NH.CO.C_3H_7$. Weisse Blätter. Schmelzp.: 104° (C., *Ar.* **237**, 681).

Isobutyrylderivat $C_{20}H_{20}ON_2$ = $NC_9H_5(CH_3).C_6H_4.NH.CO.CH(CH_3)_2$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von Isobutyryl-o-Aminoacetophenon (Spl. Bd. III, S. 94—95) mit wässerig-alkoholischer Natronlauge als Nebenproduct neben 4-Oxy-2-Isopropylchinolin (S. 208) und einer ihm isomeren Verbindung $C_{12}H_{13}ON$ (Spl. Bd. III, S. 95, Z. 5 v. o.) (C., *Ar.* **239**, 593). Aus Isoflavanilin und der berechneten Menge Isobuttersäureanhydrid (Hptw. Bd. I, S. 468) (C.). — Schwach gelb gefärbte Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 117°.

Benzoylderivat $C_{23}H_{18}O_2N$ = $NC_9H_5(CH_3).C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von Benzoyl-o-Aminoacetophenon (Spl. Bd. III, S. 95) mit wässerig-alkoholischer Natronlauge als Nebenproduct neben 4-Oxy-2-Phenylchinolin (S. 256—257) (C., *Ar.* **239**, 597). Durch Zusammenschmelzen von Isoflavanilin mit Benzoësäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 725) (C.). — Schwach gelb gefärbte Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 150°.

3) ***Flavanilin, 4-Methyl-2-p-Aminophenylchinolin***

$C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3):CH \\ N \quad\quad C\cdot C_6H_4\cdot NH_2\end{matrix}$ (*S. 1029—1030*). {*B.* .... Acetanilid .... $ZnCl_2$ .... (O. FISCHER, RUDOLPH, *B.* **15**, 1500}; vgl. D.R.P. 19766, 21682, 27948, 28323; *Frdl.* I, 164, 165). Durch Erhitzen von Acetophenonoxim (Spl. Bd. III, S. 100) mit P_2O_5 auf 60° (GOLDSCHMIDT, *Ch. Z.* **27**, 279).

S. 1030, Z. 5 v. o. statt: „102" lies: „162".

7) ***Dihydro-2,3-Diphenylpyrazine*** (*S. 1030*). 5,6-Dihydro-2,3-Diphenylpiazin $\begin{matrix}C_6H_5.C:N.CH_2 \\ C_6H_5.C:N.CH_2\end{matrix}$ *s. Hptw. Bd. III, S. 283.*

Dimethoxylderivat und dessen Benzoylderivat *s. Hptw. Bd. III, S. 295, Z. 11 u. 2 v. u.*

8) ***1,4-Dihydro-2,5-Diphenylpyrazin*** $HN<\begin{matrix}CH:C(C_6H_5) \\ C(C_6H_5):CH\end{matrix}>NH$ (*S. 1030*)

1,2,4,5-Tetraphenyl-3,6-Diketopiperazin, Tetraphenyl-p-Diacipiperazin $C_{28}H_{22}O_2N_2$ = $C_6H_5.N<\begin{matrix}CO.CH(C_6H_5) \\ CH(C_6H_5).CO\end{matrix}>N.C_6H_5$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von Phenyl-Anilinoessigsäure (Spl. Bd. II, S. 819) mit Acetanhydrid auf 155° (HENZE, *B.* **32**, 3058). — Pulver aus Anilin + Aether. Zersetzt sich bei ca. 260°. Liefert beim Kochen der amylalkoholischen Lösung mit Natrium Phenyl-Anilinoessigsäure zurück.

*S. 1032, Z. 13 v. u. statt: „**Lutidilchinolyl**" lies: „**Lutidylchinolyl**".*

22) ***6-Amino-4-Phenylchinaldin:*** $H_2N\cdot C_6H_3<\begin{matrix}C.C_6H_5 \\ CH \\ C.CH_3 \\ N\end{matrix}$

B. Durch mehrstündiges Kochen von 6-Nitroso-4-Phenyltetrahydrochinaldin (S. 240) mit 10%iger Salzsäure (Höchster Farbw., D.R.P. 79385; *Frdl.* IV, 1143). — Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 183°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und verdünnten Säuren.

23) ***4-Methyl-6-p-Aminophenylchinolin*** $H_2N.C_6H_4\cdot C_6H_3<\begin{matrix}C(CH_3):CH \\ N \text{———} CH\end{matrix}$. 2-Oxy-

4-Methyl-6-p-Aminophenylchinolin $C_{16}H_{14}ON_2 = H_2N.C_6H_4.C_9H_4(OH)(CH_3)N$. *B.* Aus dem Monoacetessigsäurederivat des Benzidins (S. 642) beim allmählichen Eintragen in conc. Schwefelsäure (HEIDRICH, *M.* **19**, 704). — Weisse Körner. Löslich nur in Eisessig. $FeCl_3$ färbt violett.

24) ***1-α-Aminobenzylisochinolin*** $C_6H_5.CH(NH_2).C_9H_6N$. **Tetramethoxyderivat** *s.* **Papaveraldylamin** *Hptw. Bd. IV, S. 443.*

25) ***4-p-Aminobenzylisochinolin:*** $CH_2.C_6H_4.NH_2$

B. Aus 4-p-Nitrobenzyl-Isochinolin (S. 260) durch Reduction mit $SnCl_2$ + HCl (RÜGHEIMER, FRILING, *A.* **326**, 277). Farblose Nadeln (aus heissem verdünnten Alkohol). Schmelzp.: 160—161°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton, löslich in warmem Benzol. 0,1 g lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 120 g Wasser. Unlöslich in Ligroin. Wird durch $KMnO_4$-Lösung zu Pyridintricarbonsäure(3,4,5) (S. 132) oxydirt (R., F., *A.* **326**, 267). — $C_{16}H_{14}N_2.H_2PtCl_6 + 4H_2O$. Eigelbe Nadeln, die sich, krystallwasserfrei, oberhalb 240° verfärben und bei 260° noch nicht schmelzen.

Acetylderivat $C_{18}H_{16}ON_2 = NC_9H_6.CH_2.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. Farblose Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 181—182°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Benzol (R., F., *A.* **326**, 279).

4-m-Nitro-p-aminobenzyl-Isochinolin $C_{16}H_{13}O_2N_3 = NC_9H_6.CH_2.C_6H_3(NO_2)(NH_2)$. *B.* Aus seiner Acetylverbindung (s. u.) durch Verseifung mittels alkoholischen Kalis (RÜGHEIMER, FRILING, *A.* **326**, 281). — Rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 231—232°. Schwer löslich selbst in heissem Alkohol. Liefert bei der Reduction mit heisser salzsaurer Zinnchlorürlösung ein Diamino-4-Benzylisochinolin, dessen salzsaures Salz mit Rhodanammonium einen Thioharnstoff liefert, der durch heisse alkalische Bleilösung nicht entschwefelt wird.

Acetylderivat $C_{18}H_{15}O_3N_3 = NC_9H_6.CH_2.C_6H_3(NO_2).NH.CO.CH_3$. *B.* Aus dem Acetderivat des 4-Aminobenzylisochinolins (s. o.) durch Einwirkung eines Gemisches aus gleichen Theilen Eisessig und conc. rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur (R., F., *A.* **326**, 280). — Gelbe Nadeln mit $3H_2O$ (aus heissem verdünnten Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 144—145°. — **Nitrat.** Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 200—201°.

26) ***4-a-m-Xylylchinazolin*** $C_6H_4<\begin{matrix}C[C_6H_3(CH_3)_2^{2,4}]:N\\ N\text{———}CH\end{matrix}$. **2-Chlor-4-m-Xylylchinazolin** $C_{16}H_{13}N_2Cl = C_6H_4<\begin{matrix}C(C_8H_9):N\\ N\text{———}CCl\end{matrix}$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Kochen von 4-m-Xylylchinazolon (s. u.) mit $POCl_3 + PCl_5$ (DRAWERT, *B.* **32**, 1262). — Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 126°. Leicht löslich.

4-m-Xylylchinazolon $C_{16}H_{14}ON_2 = C_6H_4<\begin{matrix}C(C_8H_9):N\\ NH\text{———}CO\end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von 2,4-Dimethyl-2′-Aminobenzophenon mit Harnstoff auf 175—195° (DRAWERT, *B.* **32**, 1261). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 260—261°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig, leicht in verdünnten Säuren und fixen Alkalien. — $C_{16}H_{14}ON_2.HCl$. Rothgelbe Nadeln, die beim Erhitzen die Salzsäure abgeben. — $(C_{16}H_{14}ON_2)_2H_2SO_4$. Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 261° (unter Zersetzung). — $(C_{16}H_{14}ON_2)_2H_2Cr_2O_7$. Orangegelb. Färbt sich beim Erhitzen dunkel, bei 165° schwarz. — **Pikrat** $C_{16}H_{14}ON_2.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 214°.

27) ***1-o-Tolubenzylphtalazin*** $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_2.C_6H_4.CH_3):N\\ CH\text{———}N\end{matrix}$. **3-Phenyl-1-Tolubenzylphtalazon(4)** $C_{22}H_{18}ON_2 = C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_2.C_6H_4.CH_3):N\\ CO\text{———}N.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Durch Erwärmen von o-Methyldesoxybenzoin-α-o-Carbonsäure mit Phenylhydrazin in Alkohol unter Zusatz von etwas Essigsäure (BETHMANN, *B.* **32**, 1106). — Mikroskopische Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 177°.

28) ***3,5-Diphenyl-4-Methylpyrazol*** $NH<\begin{matrix}N\text{———}C.C_6H_5\\ C(C_6H_5):C.CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus Methyl-Dibenzoylmethan und Diamid (ABELL, *Soc.* **79**, 931). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 222—223°.

29) ***5(3)-Phenyl-3(5)-Benzylpyrazol*** $NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\text{———}C.C_6H_5}{C(CH_2.C_6H_5):CH}$. *B.* Aus ω-Phenacetylacetophenon und Semicarbazid-Chlorhydrat in alkoholischer Lösung (Bülow, Grotowsky, *B.* **34**, 1485). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 90,5—91°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser.

1,3(5)-Diphenyl-5(3)-Benzylpyrazol $C_{22}H_{18}N_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.CH_2.C:CH.C.C_6H_5}{C_6H_5.N\text{——}N}$ oder $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.CH_2.C.CH:C.C_6H_5}{N\text{——}N.C_6H_5}$. *B.* Aus ω-Phenacetylacetophenon und Phenylhydrazin durch Kochen (B., G., *B.* **34**, 1484). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 76°.

30) ***2,4-Diphenyl-5-Methylimidazol*** $C_6H_5.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N-C.C_6H_5}{NH.C.CH_3}$. *B.* Aus 1²-Brompropiophenon und Benzamidin in Chloroform (Kunckell, *B.* **34**, 640). — Schmelzp.: 215°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Aether. — $C_{16}H_{14}N_2.HCl$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 280°.

31) ***2-Phenyl-4-p-Tolylimidazol*** $C_6H_5.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N-C.C_6H_4.CH_3}{NH\ CH}$. *B.* Aus Benzamidin und Chlormethyl-p-Tolylketon in Chloroform (Kunckell, *B.* **34**, 640). — Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 183°.

32) ***3,6-Diphenyldihydropyridazin:*** $\begin{array}{c} C.C_6H_5 \\ CH_2\ \ \ \ N \\ CH_2\ \ \ \ N \\ C.C_6H_5 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{c} C.C_6H_5 \\ CH\ \ \ \ NH \\ CH\ \ \ \ NH \\ C.C_6H_5 \end{array}$ *B.* Durch Condensation von Diphenacyl mit der äquimolekularen Menge Hydrazinhydrat in alkoholischer oder essigsaurer Lösung (Paal, Dencks, *B.* **36**, 495, 496). Durch Reduction von 3,6-Diphenylpyridazin (S. 697) mit Natrium in Alkohol (P., D.). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 202°. Löslich in Salzsäure. Verwandelt sich in festem Zustand langsam, in Lösung rascher zu Diphenylpyridazin.

33) ***2,4-Diphenyldihydropyrimidin*** $CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\text{———}N}{CH(C_6H_5).NH}>C.C_6H_5$. **Diphenyldihydropyrimidon(6)** $C_{16}H_{14}ON_2$ = $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{———}N}{CH(C_6H_5).NH}>C.C_6H_5$. *B.* Aus Diphenyldihydropyrimidoncarbonsäureäthylester (S. 696) durch NH_3 (Ruhemann, *Soc.* **83**, 377). Aus α-Benzalacetessigester (Spl. Bd. II, S. 985) durch Condensation mit Benzamidin (S. 565) (R.). Aus Benzalbenzoylessigsäureäthylester (Hptw. Bd. II, S. 1720) und Benzamidin (R., *Soc.* **83**, 721). — Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 180°. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol. Die Lösung giebt mit $FeCl_3$ rothe Färbung. Löslich in verdünnter Salzsäure. — $(C_{16}H_{14}ON_2)_2H_2PtCl_6$. Orangefarbene Prismen.

2-Phenyl-4-m-Nitrophenyldihydropyrimidon(6) $C_{16}H_{13}O_3N_3$ = $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{———}N}{CH(C_6H_4.NO_2).NH}>C.C_6H_5$. *B.* Aus m-Nitrobenzalacetessigsäureäthylester (Spl. Bd. II, S. 986) oder m-Nitrobenzalbenzoylessigsäureäthylester und Benzamidin (S. 565) oder aus 2-Phenyl-4-m-Nitrophenyldihydropyrimidoncarbonsäureäthylester (S. 696) und NH_3 (R., *Soc.* **83**, 719, 723). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 192—193°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Kalilauge, leicht löslich in Salzsäure. Die salzsaure Lösung giebt mit $PtCl_4$ keinen Niederschlag.

34) ***2-Hydrindylbenzimidazol*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N}>C.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>C_6H_4$. Diketoderivat s. **m-Methylbenzimidazolphtalon**, *Hptw. Bd. IV, S. 898.* — Bromderivate dieses Phtalons s. *S. 597.*

35) ***Pyrindanylidenpyrindan*** $\underset{\text{(Pyridinring, N)}}{\bigcirc}<\genfrac{}{}{0pt}{}{.CH_2}{.CH_2}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_5H_3N}{CH_2}>CH_2$. **Anhydrobispyrindandion** $C_{16}H_8O_3N_2$ = $NC_5H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_5H_3N}{CH_2}>CO$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen einer conc. wässerigen Lösung von Natrium α,γ-Pyrindandion-β-Carbonsäuremethylester (S. 152—153) mit ihrem dreifachen Volumen Eisessig im Rohre auf 100° (Bittner, *B.* **35**, 1413). — Violette unlösliche Flocken. Lösung in conc. Alkalien blau, in Säuren grün.

36) ***p-Aminobenzal-Methylketol*** $H_2N.C_6H_4.CH:C_8H_4(CH_3)N$. **p-Dimethylaminobenzalmethylketol** $C_{18}H_{18}N_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.CH:C_8H_4(CH_3)N$ (?). *B.* Aus äquimolekularen Mengen Dimethyl-p-Aminobenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 18) und Methylketol (S. 158) (FREUND, LEBACH, *B.* **36**, 309). — Gelbbraun. Amorph.

o-Chlor-p-dimethylaminobenzal-Methylketol $C_{18}H_{17}N_2Cl = (CH_3)_2N.C_6H_3Cl.CH:C_8H_4(CH_3)N$ (?). *B.* Aus äquimolekularen Mengen 2-Chlor-4-Dimethylaminobenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 14) und Methylketol (S. 158) (F., L., *B.* **36**, 309). — Gelbbraun. Krystallinisch. Schmelzp.: 282°.

37) ***Tetrahydro-Naphtophenazin.*** **Ketooxyderivat** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1058, Z. 11 v. o.*

* ***Verbindungen*** $C_{16}H_{14}ON_2$ (*S. 1033—1034*).

S. 1033, Z. 14 v. o. füge hinter der Structurformel hinzu: „(?) Vgl. Hinsberg, B. **25**, *2416“.*

S. 1033, Z. 17 v. o. statt: „1-Amino-4,5-Diphenylpyrazolon“ *lies:* „1-Amino-4,5-Diphenylpyrrolon“.

S. 1033, Z. 22 v. u. die Structurformel muss lauten: $C_6H_5.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.CH.C_6H_5}{N=C.CH_3.C_6H_5}$.

S. 1033, Z. 12 v. u. statt: „B. Aus 4-Methyl-3....“ lies: „B. Aus 4-Phenyl-3....“.

***1,4-Diphenyl-3-Benzylpyrazolon** $C_{22}H_{18}ON_2 = C_6H_5.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.CH.C_6H_5}{N=C.CH_2.C_6H_5}$ (*S. 1033*).

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1033, Z. 22 und Z. 9 v. u. aufgeführten Verbindungen sind identisch.

S. 1034, Z. 3 v. o. füge hinzu: „Pinner, Caro, B. **27**, *3288“.*

h) Di-p-Homobenzenylazoxim $C_{16}H_{14}ON_2 = CH_3.C_6H_4.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N.O}{N}>C.C_6H_4.CH_3$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1344 und Spl. Bd. II, S. 828.*

6. *Basen $C_{17}H_{16}N_2$ (*S. 1034*).

S. 1034, Z. 14 v. u. füge hinter der Structurformel hinzu: „(?) Vgl. Hinsberg, B. **25**, *2416“.*

5) ***2-Methyl-5,6-Diphenyldihydropyrazin*** $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.C:N.CH.CH_3}{C_6H_5.C:N.CH_2}$ *siehe* **Methyldihydrodiphenylpiazin**, *Hptw. Bd. III, S. 284.*

6) ***2-Hydrindyltolimidazol*** $CH_3.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N}>C.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>C_6H_4$. **Diketoderivat** *s.* **Dimethylbenzimidazolphtalon**, *Hptw. Bd. IV, S. 898, Z. 5 v. u.*

7) ***Phenyl-α-naphtylmethyl-Hydrazin*** $C_{10}H_7.CH(C_6H_5).NH.NH_2$. **Phenyloxynaphtylmethyl-Phenylhydrazin, Benzalphenylhydrazin-β-Naphtol** $C_{23}H_{20}ON_2$ =

CH(C_6H_5).NH.NH.C_6H_5 / OH

B. Aus Benzalanil-β-Naphtol (Spl. Bd. II, S. 542) durch Einwirkung von Phenylhydrazin (BETTI, *G.* 31 II, 199). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 161°.

8) ***Phenyl-β-naptylmethyl-Hydrazin*** $C_{10}H_7.CH(C_6H_5).NH.NH_2$. **Phenyloxynaphtylmethyl-Phenylhydrazin, Benzalphenylhydrazin-α-Naphtol** $C_{23}H_{20}ON_2$ =

OH / CH(C_6H_5).NH.NH.C_6H_5

B. Aus Benzalanil-α-Naphtol (Spl. Bd. II, S. 542) durch Einwirkung von Phenylhydrazin (BETTI, *G.* 31 II, 199). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 156°.

Thienylbisaminophenylmethan $C_{17}H_{16}N_2S = (H_2N.C_6H_4)_2CH.C_4H_3S$. **Tetramethylderivat** *s.* **Leukothiophengrün**, *Hptw. Bd. III, S. 749.*

7. *Basen $C_{18}H_{18}N_2$ (*S. 1034—1035*).

5) ***2,5-Dibenzyldihydropyrazin*** $C_7H_7.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:CH}{CH:N}>CH.C_7H_7$. **2,5-Dibenzyl-**

3,6-Diketopiperazin $C_6H_5.CH_2.CH<\substack{NH.CO\\CO.NH}>CH.CH_2.C_6H_5$ *ist das* **Phenyllactimid**, *Spl. Bd. II, S. 836.*

*Basen $C_{19}H_{20}N_2$ (*S. 1035*).

Base $C_{19}H_{20}N_2$ aus Cinchotinsulfonsäure, *s. Spl. Bd. III, S. 643.*

Aminoapocinchene [Aminoderivate des 1,2(?)-Diäthyl-4-γ-Chinolylphenols(8)] $C_{19}H_{20}ON_2$, *s. Spl. Bd. III, S. 634.*

*Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-18}N_2$ (*S. 1035–1037*).

2. *Säuren $C_{15}H_{10}O_3N_2$ (*S. 1036*).

S. 1036, Z. 5 v. o. die Structurformel muss lauten: $C_{10}H_7.C<\substack{N.C(CO_2H)\\N=C(OH)}>CH.$

2) ***Benzenylazoximbenzenyl-o-Carbonsäure*** $C_6H_5.C<\substack{N.O\\N}>C.C_6H_4.CO_2H$, *siehe Hptw. Bd. II, S. 1815.*

3) ***Benzenylazoximbenzenyl-m-Carbonsäure*** $CO_2H.C_6H_4.C<\substack{N.O\\N}>C.C_6H_5$, *s. Hptw. Bd. II, S. 1229.*

3. *Säuren $C_{16}H_{12}O_2N_2$ (*S. 1036*).

4) ***3,5-Diphenylpyrazolcarbonsäure(4)*** $\substack{H_5C_6.C \quad N\\HO_2C.C:C(C_6H_5)}>NH$. **1,3,5-Triphenylpyrazolcarbonsäure(4)** $C_{22}H_{16}O_2N_2 = \substack{H_5C_6.C \quad N\\HO_2C.C:C(C_6H_5)}>N.C_6H_5$. *B.* Durch Verseifung des 1,3,5-Triphenylcyanpyrazols (s. u.) mittels alkoholischer Kalilauge im Druckrohre bei ca. 160° (SEIDEL, *J. pr.* [2] **58**, 153). — Nadeln. Schmelzp.: 238°. Unlöslich in Wasser. Die Abspaltung der Carboxylgruppe zum 1,3,5-Triphenylpyrazol (S. 688) erfolgt erst nach längerem Sieden am Rückflusskühler.

Nitril, 1,3,5-Triphenylcyanpyrazol $C_{22}H_{15}N_3 = \substack{H_5C_6.C \quad N\\NC.C:C(C_6H_5)}>N.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Dibenzoylacetonitril (Spl. Bd. II, S. 1099) mit salzsaurem Phenylhydrazin (S., *J. pr.* [2] **58**, 153). Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Tribenzoylacetonitril (Spl. Bd. II, S. 1099) (S., *J. pr.* [2] **58**, 157). — Weisse Krystallnadeln. Löslich in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in Kalilauge und heisser Salzsäure. Lässt sich beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge im Druckrohre auf 160° zur entsprechenden Säure (s. o.) verseifen.

4. *Säuren $C_{16}H_{12}O_3N_2$ (*S. 1036–1037*).

2) ***p-Carboxyphenyläthenylazoximbenzenyl*** $HO_2C.C_6H_4.CH_2.C<\substack{N.O\\N}>C.C_6H_5$.

Nitril, p-Cyanphenyläthenylazoximbenzenyl $C_{16}H_{11}ON_3 = NC.C_6H_4.CH_2.C<\substack{N.O\\N}>C.C_6H_5$, *s. Hptw. Bd. II, S. 1844, Z. 28 v. o.*

4a. Säuren $C_{14}H_{10}O_3N_2$.

1) ***1,2-Naphto-β-Ketopentamethylenazincarbonsäure*** $C_{14}H_{10}O_3N_2 = C_{10}H_6<\substack{N:C.CH_2\\ | \quad\quad >CO\\N:C.CH.CO_2H}$ oder $C_{10}H_6<\substack{N:C.CH\\ | \quad\quad >C.OH\\N:C.CH.CO_2H}$. *B.* Wird beim Ansäuern der wässerigen Lösung des Kaliumsalzes der 1,2-Naphtochinoxalindiessigsäure (S. 682) mit verdünnter Schwefelsäure und Kochen der Flüssigkeit als gelber Niederschlag neben 1,2-Naphto-β-Ketopentamethylenazin (S. 688) erhalten, welch letzteres als Sulfat gelöst bleibt (THOMAS-MAMERT, WEIL, *Bl.* [3] **23**, 441). Aus dem Aethylester (S. 696) durch Verseifen mit kalter wässeriger Kalilauge (TH.-M., W.). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Zersetzt sich gegen 190°, ohne zu schmelzen. Die Lösungen fluoresciren grün. Spaltet beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure CO_2 nicht ab.

Aethylester $C_{18}H_{14}O_3N_2 = C_{10}H_6\langle{N:C.CH_2 \atop N:C.CH.CO_2C_2H_5}\rangle CO$ oder $C_{10}H_6\langle{N:C.CH \atop N:C.CH.CO_2.C_2H_5}\rangle C.OH$.
B. Man erhitzt eine absolut-alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen von 1,2-Naphtochinoxalindiessigsäureäthylester und Natriumäthylat etwa 5 Minuten lang auf dem Wasserbade (TH.-M. W., *Bl.* [3] **23**, 445). — Goldgelbe Nadeln. Bräunt sich gegen 200°, zersetzt sich gegen 250°, ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, leicht in siedendem Chloroform mit grüner Fluorescenz. Wird von conc. Schwefelsäure mit blutrother Farbe gelöst.

2) ***2,3-Naphto-β-Ketopentamethylenazincarbonsäure*** $C_{16}H_{10}O_3N_2 = C_{10}H_6\langle{N:C.CH_2 \atop N:C.CH.CO_2H}\rangle CO$.

Aethylester $C_{18}H_{14}O_3N_2 = C_{10}H_6\langle{N:C.CH_2 \atop N:C.CH.CO_2.C_2H_5}\rangle CO$ (oder Enolform). *B.* Durch Erhitzen einer absolut-alkoholischen Lösung äquimolekularer Mengen von 2,3-Naphtochinoxalindiessigsäureäthylester und Natriumäthylat. Nur als Sulfat erhalten (THOMAS-MAMERT, WEIL, *Bl.* [3] **23**, 455). — Sulfat $C_{18}H_{16}O_7N_2S$. Dunkelgelbes Pulver. Löslich in Chloroform mit grüner Fluorescenz. Zersetzt sich gegen 200°, ohne zu schmelzen.

4b. 2,4-Diphenyldihydropyrimidon(6)-Carbonsäure(5) $C_{17}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5.CH\langle{CH(CO_2H).CO \atop NH \;\; C(C_6H_5)}\rangle N$.

Aethylester $C_{19}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5.CH\langle{CH(CO_2.C_2H_5).CO \atop NH——C(C_6H_5)}\rangle N$. *B.* Aus Benzylidenmalonsäureester und Benzamidin durch Condensation mit Natriumäthylat (RUHEMANN, *Soc.* **83**, 376). — Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 188°. Sehr leicht löslich in Salzsäure. Die alkoholische Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ tiefroth. Besitzt schwach saure Eigenschaften und liefert ein durch Wasser leicht zersetzbares Natriumderivat. Einwirkung von NH_3 liefert unter Verlust von Alkohol und CO_2 Diphenyldihydropyrimidon (S. 693).

2-Phenyl-4-m-Nitrophenyldihydropyrimidoncarbonsäureäthylester $C_{19}H_{17}O_5N_3 = O_2N.C_6H_4.CH\langle{CH(CO_2.C_2H_5).CO \atop NH——C(C_6H_5)}\rangle N$. *B.* Aus m-Nitrobenzylidenmalonsäureäthylester und Benzamidin (RUHEMANN, *Soc.* **83**, 723). — Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 181—182°. Schwer löslich in siedendem Alkohol. Wird durch NH_3 in Phenyl-m-Nitrophenyldihydropyrimidon (S. 693) verwandelt.

4c. α-Methyl-m-carboxybenzimidazol-Phtalon $C_{17}H_{10}O_4N_2 = HO_2.C_6H_3\langle{NH \atop N}\rangle C.CH\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_4$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1065.*

6. Bis-2,5-Dimethylpyrrolcarbonsäure(3)-4-Styrylmethan $C_{23}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5.CH:CH.CH[C_4H(CH_3)_2(CO_2H)N]_2$.

Diäthylester, **Bis-2,5-Dimethylpyrrol-3-Carbonsäureäthylester-4-Styrylmethan** $C_{27}H_{32}O_4N_2 = C_6H_5.CH:CH.CH[C_4H(CH_3)_2(CO_2.C_2H_5)N]_2$. *B.* Aus 2,5-Dimethylpyrrol-3-Carbonsäureester und Zimmtaldehyd bei 120° (FEIST, *B.* **35**, 1652). — Kryställchen (aus Alkohol + Ligroïn). Schmelzp.: 243°.

7. Dipropylcarboxyphenyldiacidihydropiazin $C_{24}H_{26}O_6N_2 = CO_2H.C_6H_3(C_3H_7).N\langle{CO.CH_2 \atop CH_2.CO}\rangle N.C_6H_3(C_3H_7).CO_2H$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1388.*

*Ketone der Basen $C_nH_{2n-16}N_2$ (*S. 1037*).

2-Phenyl-3-Acetochinoxalin $C_{16}H_{12}ON_2 = {CH_3.CO.C — C.C_6H_5 \atop N.C_6H_4.N}$.

B. Aus äquimolekularen Mengen Methylphenyltriketon und o-Phenylendiamin in alkoholisch-essigsaurer Lösung (SACHS, RÖHMER, *B.* **35**, 3318). — Farblose Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 93,5°. Sehr leicht löslich in Eisessig und Aceton, leicht in Ligroïn, löslich in conc. Schwefelsäure mit rother Farbe. Reagirt mit je 1 Mol. Benzaldehyd, Phenylhydrazin und Semicarbazid. — Die Monobenzalverbindung schmilzt bei 164°.

Phenylhydrazon $C_{22}H_{18}N_4 = \begin{matrix} C_6H_5.NH.N:C(CH_3).C & \text{———} & C.C_6H_5 \\ \ddot{N}.C_6H_4.\ddot{N} \end{matrix}$. *B.* Durch Kochen des Methylphenyltriketonmonophenylhydrazons mit o-Phenylendiamin-Chlorhydrat und Natriumacetat in essigsaurer Lösung, sowie aus Phenyl-Acetochinoxalin und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung (S., R., *B.* **35**, 3316, 3318). — Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 183°. Leicht löslich in Eisessig, weniger in Alkohol, löslich in conc. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe, die nach kurzer Zeit in blau übergeht.

Semicarbazon $C_{17}H_{15}ON_5 = \begin{matrix} NH_2.CO.NH.N:C(CH_3).C & \text{———} & C.C_6H_5 \\ \ddot{N}.C_6H_4.\ddot{N} \end{matrix}$. *B.* Aus Phenyl-Acetochinoxalin und Semicarbazid in essigsauer Lösung (S., R., *B.* **35**, 3318). — Schmelzpunkt: 243°. Löslich in conc. Schwefelsäure mit rother Farbe.

2,4-Diphenyl-5-Benzoyldihydropyrimidon(6) $C_{23}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5.CO.CH<\begin{matrix} CH(C_6H_5)\text{———} \\ CO.N:C(C_6H_5) \end{matrix}>NH$. *B.* Aus Benzalbenzoylessigsäureäthylester und Benzamidin (Ruhemann, *Soc.* **83**, 721). — Farblose Prismen aus Nitrobenzol, die bei 241—242° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Schwer löslich in Alkohol.

M. *Basen $C_nH_{2n-20}N_2$ (*S. 1037—1050*).

1a. Cumarophenazin $C_{14}H_8ON_2 = C_6H_4<\begin{matrix} C:N \\ \dot{O}.\dot{C}:N \end{matrix}>C_6H_4$. *s. S. 685.*

2. *Basen $C_{15}H_{10}N_2$ (*S. 1037—1038*).

Methylcumarophenazin $C_{15}H_{10}ON_2 = C_6H_4<\begin{matrix} C:N \\ \dot{O}.\dot{C}:N \end{matrix}>C_6H_3.CH_3$ *s. S. 687.*

3. *Basen $C_{16}H_{12}N_2$ (*S. 1038—1040; im Hptw. irrthümlich mit* **2** *nummerirt*).

2) ***2,5-Diphenylpyrazin, Diphenylaldin:*** (*S. 1038*). *B.* Durch Erhitzen von α,β-Dichlorstyrol mit conc. Ammoniak auf 180—200° (Kunckell, Vossen, *B.* **35**, 2295).

N
$C_6H_5.C$ CH
HC $C.C_6H_5$
N

2,5-Bis-p-Chlorphenylpyrazin $C_{16}H_{10}N_2Cl_2 = (C_6H_4Cl)_2C_4H_2N_2$. *B.* 20 g Brommethyl-p-Chlorphenylketon werden in 200 ccm mit NH_3 gesättigten Alkohol eingetragen (Collet, *Bl.* [3] **25**, 930). — Gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 200—201°. Schwer löslich in siedendem Alkohol; löslich in H_2SO_4 mit rother Farbe.

2,5-Bis-p-Bromphenylpyrazin $C_{16}H_{10}N_2Br_2 = (C_6H_4Br)_2C_4H_2N_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 235—236°. Unverändert löslich in siedender Salpetersäure, löslich in H_2SO_4 mit rother, bei Zusatz von Wasser verschwindender Färbung (C., *Bl.* [3] **25**, 930).

9) ****Dihydronaphtophenazine*** (*S. 1039*). Derivate des ang. Dihydronaphtophenazins (s. Formel I) *s. Hptw. Bd. IV, S. 1053 (Z. 12 v. u.), 1057, 1058 und Spl. Bd. IV, S. 712.*

Formel I: N, N, C_6H_4, H_2, H_2

Formel II: NH, NH

Lin. Dihydronaphtophenazin (siehe Formel II). *B.* Aus äquimolekularen Mengen 2,3-Dioxynaphtalin und o-Phenylendiamin beim Schmelzen (180°, ½ Stunde) (Hinsberg, *A.* **319**, 260). — Kaum gelb gefärbtes Krystallpulver. Schmelzp.: über 300°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, löslich in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Ist luftbeständig und verändert sich beim Erhitzen auf 180° nicht. Giebt mit Eisessig und $NaNO_2$ anscheinend ein Nitrosamin.

10) ***3,6-Diphenylpyridazin*** $\begin{matrix} N:C(C_6H_5).CH \\ \dot{N}:C(C_6H_5).\ddot{C}H \end{matrix}$. *B.* Durch 8—10-stdg. Erhitzen der 3,6-Diphenylpyridazindicarbonsäure(4,5) (S. 702—703) mit 10 Thln. 5%iger Salzsäure (Paal, Schulze, *B.* **33**, 3789). Aus trans- und cis-Dibenzoyläthylen mit Hydrazinhydrat in Eisessig (P., Sch., *B.* **33**, 3798, 3800). Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf γ-Chlor- und γ-Brom-Diphenacyl (P., Sch., *B.* **35**, 171). Durch Oxydation der Dihydroverbindung (S. 693) (P., Dencks, *B.* **36**, 496). — Blätter. Schmelzp.: 221—222°. Unzersetzt sublimirbar. Schwer löslich in Alkohol. — Chlorhydrat. Nadeln. Giebt die Salzsäure leicht ab.

11) ***2-Phenyl-4-Benzalglyoxalin*** $\begin{matrix} C_6H_5.CH:C.N \\ HC:N \end{matrix}\!>\!C.C_6H_5$. **2-Phenyl-4-Benzalglyoxalidon(5)** $C_{16}H_{12}ON_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CH:C.NH \\ CO.N \end{matrix}\!>\!C.C_6H_5 = \begin{matrix} C_6H_5.CH:C\text{——}N \\ CO.NH \end{matrix}\!>\!C.C_6H_5$

B. Die alkoholische Lösung von 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat und 1 Mol.-Gew. Benzamidin-Chlorhydrat lässt man mit 1 Mol.-Gew. Phenylpropiolsäureester stehen (Ruhemann, Cunnington, *Soc.* **75**, 959). — Gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 274°. Sehr leicht löslich in Wasser.

****Verbindungen*** $C_{16}H_{12}ON_2$ (*S. 1039—1040*). a) *Diphenyloxypyrimidin, Diphenylpyrimidon $C_6H_5.C\!<\!\begin{matrix} CH\text{——}CO \\ N\cdot C(C_6H_5) \end{matrix}\!>\!NH$ (*S. 1039, Z. 10 v. u.*). *B.* Aus Benzamidin und 1 Mol. Phenylpropiolsäureester bei 100°, neben Phenylbenzalglyoxalidon (s. o.); letzteres wird durch rauchende Salpetersäure entfernt (Ruhemann, Stapleton, *Soc.* **77**, 244). — Schmelzp.: 287—288°.

Bromderivat $C_{16}H_{11}ON_2Br$. *B.* Aus Diphenylpyrimidon und Brom in conc. Salzsäure (R., St.). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 297—298°.

b) *4-Benzal-3-Phenylpyrazolon(5) $NH\!<\!\begin{matrix} N{=}C.C_6H_5 \\ CO.C:CH.C_6H_5 \end{matrix}$ (*S. 1040*). ***4-Benzal-1,3-Diphenylpyrazolon(5)** $C_{22}H_{16}ON_2 = C_6H_5.N\!<\!\begin{matrix} N{=}C.C_6H_5 \\ CO.C:CH.C_6H_5 \end{matrix}$ (*S. 1040, Z. 5 v. o.*) {*B.* .... (Knorr, Klotz, *B.* **20**, 2548}; D.R.P. 42726; *Frdl.* I, 212).

d) Amino-Naphtophenoxazin $C_{10}H_6\!<\!\begin{matrix} NH \\ O \end{matrix}\!>\!C_6H_3.NH_2$. **Derivate** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1060 und Spl. Bd. IV, S. 714.*

e) Phenylallenylazoximbenzenyl $C_6H_5.CH:CH.C\!<\!\begin{matrix} N.O \\ N \end{matrix}\!>\!C.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1409—1410.*

****Verbindungen*** $C_{16}H_{12}O_2N_2$ (*S. 1040*). Bi-μ-Methylbenzoxazol $C_{16}H_{12}O_2N_2$ =

B. Beim Erhitzen der Tetraacetylverbindung des 3.3'-Diamino-2,2'-Dioxybiphenyls (Diels, Bibergeil, *B.* **35**, 309). — Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 150° (corr.). Leicht löslich in Benzol und Alkohol. Die Lösung in verdünnter Salzsäure scheidet beim Wasserzusatz die Base aus.

Indigweiss $C_{16}H_{12}O_2N_2$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1623 u. Spl. Bd. II, S. 947.*

Amino-Naphtophenthiazine $C_{16}H_{12}N_2S = H_2N.C_6H_3\!<\!\begin{matrix} NH \\ S \end{matrix}\!>\!C_{10}H_6$ und $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} NH \\ S \end{matrix}\!>\!C_{10}H_5.NH_2$. **3-Dimethylamino-5-Oxy-Phenonaphtothiazon** $C_{18}H_{14}O_2N_2S$ =

B. Aus β-Naphtochinon- bezw. β-Naphtohydrochinonsulfonsäure(4), Nitrosodimethylanilin und Natriumthiosulfat in essigsaurer Lösung (Bayer & Co., D.R.P. 83046, 84232; *Frdl.* III, 1011, 1013). Aus Aminodimethylanilinthiosulfonsäure (Spl. Bd. II, S. 475) und β-Naphtochinonsulfonsäure(4) (B. & Co., D.R.P. 84849; *Frdl.* III, 1016; vgl. auch Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 96690; *Frdl.* IV, 465). — Dunkelbroncegläuzende Krystalle. Löslich in heissem Wasser mit blauer Farbe. Lösung in conc. Schwefelsäure gelbgrün, nach Wasserzusatz blau.

Weitere **Derivate** *von Amino-Naphtophenthiazinen s. Spl. Bd. IV, S. 715.*

4. *Basen $C_{17}H_{14}N_2$ (*S. 1040—1041; im Hptw. irrthümlich mit* **3.** *nummerirt*).

6) ***Dihydro-Naphtotolazin.*** **Ketoderivat** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1063, Z. 16 v. u.; Formel-Berichtigung im Spl. Bd. IV, S. 717.*

7) ***3-Methyl-4-Diphenylmethylenpyrazol*** $N\!<\!\begin{matrix} N\text{—}C.CH_3 \\ CH.C:C(C_6H_5)_2 \end{matrix}$. **1-Phenyl-3-Methyl-4-Diphenylmethylenpyrazolon(5)** $C_{23}H_{18}ON_2 = C_6H_5.N\!<\!\begin{matrix} N{=}C.CH_3 \\ CO.C:C(C_6H_5)_2 \end{matrix}$.

B. Aus β,β-Diphenyl-α-Acetacrylsäureäthylester und Phenylhydrazin in Eisessig (KLAGES, FANTO, *B.* **32**, 1435). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 182—183°.

8) ***3-Benzyl-5-Phenylpyridazin*** $\begin{array}{c} C_6H_5.C:CH.C.CH_2.C_6H_5 \\ CH:N.N \end{array}$. **3-Benzyl-5-Phenylpyridazon(6)** $C_{17}H_{14}ON_2 = \begin{array}{c} C_6H_5.C{=}CH.C.CH_2.C_6H_5 \\ CO.NH.N \end{array}$. *B.* Durch Einwirkung von Semicarbazid auf Cornicularsäuremethylester in essigsaurer Lösung (THIELE, RÖSSNER, *A.* **306**, 222). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 215°. Leicht löslich in Sodalösung.

9) ***3-Phenyl-5-Benzal-4,5-Dihydropyridazin*** $\begin{array}{c} C_6H_5.CH:C.CH_2.C.C_6H_5 \\ CH:N.N \end{array}$. **3-Phenyl-5-Benzal-4,5-Dihydropyridazon(6)** $C_{17}H_{14}ON_2 = \begin{array}{c} C_6H_5.CH:C{-}CH_2.C.C_6H_5 \\ CO.NH.N \end{array}$. *B.* Aus dem Methylester der α-Phenacylzimmtsäure durch Erwärmen mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung, oder aus dem Semicarbazon des Esters durch Erwärmen mit Ammoniak (THIELE, *A.* **306**, 162). — Weisse Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzpunkt: 177°. Farblos löslich in Mineralsäuren, Alkalien und Carbonaten.

10) ***5-Methyl-2,4-Diphenylpyrimidin*** $C_6H_5.C\lessdot\begin{array}{c} N.C(C_6H_5) \\ N \quad CH \end{array}\gtrdot C.CH_3$. **Methyldiphenyloxypyrimidin** $C_{17}H_{14}ON_2 = C_6H_5.C\lessdot\begin{array}{c} N.C(C_6H_5) \\ N{=}C(OH) \end{array}\gtrdot C.CH_3$ *und* **Methyläther** *desselben s. Hptw. Bd. IV, S. 1192, Z. 13—24 v. o.*

11) ***Dimethylchinoxalin aus 1,2-Diaminofluoren*** $C_6H_4\lessdot\begin{array}{c} CH_2 \\ \hline \end{array}\gtrdot C_6H_2\lessdot\begin{array}{c} N.C.CH_3 \\ N\ C.CH_3 \end{array}$. *B.* Durch Zufügen von ½ ccm Diacetyl zu einer Lösung von 1 g 1,2-Diaminofluoren (S. 666) in 6 ccm 50%iger Essigsäure (DIELS, SCHILL, TOLSON, *B.* **35**, 3288). — Nadeln (aus 50%iger Essigsäure).

12) ***3'-Amino-9,10-Dihydro-1,2-Naphtacridin:*** (Zur Bezifferung vgl. S. 279). **3'-Dimethylaminodihydronaphtacridin** $C_{19}H_{18}N_2 = (CH_3)_2N.C_6H_3\lessdot\begin{array}{c} CH_2 \\ NH \end{array}\gtrdot C_{10}H_6$. *B.* Aus Tetramethyltetraaminodiphenylmethan und β-Naphtol bei 180—200°, ferner aus Formaldehyd-m-Aminodimethylanilin und β-Naphtol bei 200° (ULLMANN, MARIÉ, *B.* **34**, 4318). — Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 202—207°. Unlöslich in Alkohol und Aether. Lässt sich durch $FeCl_3$ zur entsprechenden Acridinverbindung (S. 716) oxydiren.

H_2N CH_2 NH

5. *Basen $C_{18}H_{16}N_2$ (*S. 1041*).

4) *Derivate des ***2-Phenyl-4-Methyl-5-Benzylpyrimidins*** $C_6H_5.C\lessdot\begin{array}{c} N.C(CH_3) \\ N \quad CH \end{array}\gtrdot C.CH_2.C_6H_5$ (*S. 1041, Z. 13—6 v. u.*). **2-p-Nitrophenyl-4-Methyl-5-Benzyl-6-Oxypyrimidin** $C_{18}H_{15}O_3N_3 = (NO_2.C_6H_4)(CH_3)(C_6H_5.CH_2)(OH)C_4N_2$. *B.* Durch mehrstündiges Erwärmen äquimolekularer Mengen p-Nitrobenzamidin-Chlorhydrat und α-Benzylacetessigester mit 10%iger Natronlauge auf 50—60° (RAPPEPORT, *B.* **34**, 1986). — Nadeln (aus 60%iger Essigsäure). Schmelzp.: 264°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Säuren und Alkalien.

5) ***2,5-Di-p-Tolylpyrazin*** $\begin{array}{c} CH_3.C_6H_4.C{-}N.CH \\ CH.N.C.C_6H_4.CH_3 \end{array}$. *B.* Aus dem 4¹,4²-Dichlorderivat des 1-Methyl-4-Vinylbenzols (Spl. Bd. II, S. 87) und conc. Ammoniak bei 180—200° (KUNCKELL, VOSSEN, *B.* **35**, 2295). — Farblose Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 204°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol. Sublimirbar.

6) ***2,5-Dibenzylpyrazin*** $\begin{array}{c} C_6H_5.CH_2.C.CH:N \\ N.CH:C.CH_2.C_6H_5 \end{array}$. **p-Dipiperonylpyrazin** $\begin{array}{c} CH_2:O_2:C_6H_3.CH_2.C.CH:N \\ N.CH{\cdot}C.CH_2.C_6H_3:O_2:CH_2 \end{array}$ *s. Hptw. Bd. III, S. 141, Z. 6 v. u. und Berichtigung im Spl. Bd. III, S. 116.*

7) ***2'-Methyl-3'-Amino-9,10-Dihydro-1,2-Naphtacridin*:**
B. Aus Anhydroformaldehyd-m-Toluylendiamin und β-Naphtol in Gegenwart von Natriumacetat bei 160—180°, neben geringen Mengen eines in Alkohol schwer löslichen Körpers vom Schmelzp.: 210° (ULLMANN, NÄF, *B.* 33, 916). — *Darst.* Durch Eintragen von 20 g 2,4,2',4'-Tetraamino-5,5'-Dimethyl-Diphenylmethan in die gleiche Menge auf 150° erwärmtes β-Naphtol und ½ stdg. Erhitzen der Schmelze auf 180—200° (U., N.). — Blättchen (aus Benzol oder Eisessig). Schmelzp. (unscharf): 195—198°. Fast unlöslich in warmem Alkohol und Aether. Oxydirt sich leicht zum 2'-Methyl-3'-Aminonaphtacridin (S. 718).

8) ***Bi-Dihydroisochinolyl*** $C_6H_4\lt\begin{matrix}CH_2-\\CH:N\end{matrix}\gt CH.CH\lt\begin{matrix}CH_2-\\N:CH\end{matrix}\gt C_6H_4$. **Diketodioxyderivat, Leukocarbindigo** $C_{18}H_{12}O_4N_2 = C_6H_4\lt\begin{matrix}CO-\\CO.NH\end{matrix}\gt CH.HC\lt\begin{matrix}-CO\\NH.CO\end{matrix}\gt C_6H_4$. *B.* Durch Reduction des Carbindigos (S. 719) mit alkoholischem Schwefelammonium (GABRIEL, COLMAN, *B.* 33, 997). Durch Zufügen von 0,3 g $K_2Cr_2O_7$ in 25 ccm heissem Wasser zu einer Lösung von 1 g 4-Oxyisocarbostyril in 100 ccm 20%iger Salzsäure (G., C., *B.* 35, 2426). Aus frisch gefälltem Carbindigo und 4-Oxyisocarbostyril in 20%iger Salzsäure (G., C., *B.* 35, 2426). — Mikroskopische orangegelbe Nädelchen.

6. *Basen $C_{19}H_{18}N_2$ (*S. 1041—1045*).

1) ***p,p-Diaminotriphenylmethan, 4,4'-Diaminotriphenylmethan*** $C_6H_5.CH(C_6H_4.NH_2)_2$ (*S. 1041—1044*). *Darst.* Aus Benzaldehyd, Anilin und Salzsäure (PAUL, *Z. Ang.* 1897, 20). — Verwendung zur Darstellung indulinartiger Farbstoffe: DAHNST, D.R.P. 66886; *Frdl.* III, 318. Ueber Combination der Tetrazoverbindung dieser und ähnlicher Verbindungen mit β-Naphtoldisulfonsäure R zu Farbstoffen vgl.: BEYER & KEGEL, O. HOFMANN, D.R.P. 43644; *Frdl.* I, 528).

S. 1041, Z. 2 v. u. statt: „195" lies: „975".

p-Amino-p-Dimethylaminotriphenylmethan $C_{21}H_{22}N_2 = (C_6H_5)CH(C_6H_4.NH_2).C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von p-Aminobenzhydrol (Spl. Bd. II, S. 657) mit Dimethylanilin in Gegenwart von $ZnCl_2$ (KIPPENBERG, *B.* 30, 1140). — Würfel oder Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 117—118°. Schwer löslich in Ligroïn, sonst leicht löslich. Färbt sich an der Luft bräunlich oder grünlich. — Pikrat $C_{21}H_{22}N_2.2C_6H_3O_7N_3$. Grüngelb. Amorph.

*Tetramethyldiaminotriphenylmethan, Leukomalachitgrün** $C_{23}H_{26}N_2 = C_6H_5.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (*S. 1042*). Lichtempfindlichkeit: GROS, *Ph. Ch.* 37, 161.

***Tetraäthyldiaminotriphenylmethan** $C_{27}H_{34}N_2 = C_6H_5.CH[C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$ (*S. 1042 bis 1043*). *B.* [Aus Benzaldehyd und Diäthylanilin mit $ZnCl_2$ (D.)], Alkalibisulfat oder conc. Schwefelsäure (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 28775; *Frdl.* I, 43—44.

Benzylderivate: BAYER & Co., D.R.P. 48928; *Frdl.* II, 28. — *Siehe ferner Hptw. Bd. IV, S. 1044, Z. 30—23 v. u.*

4,4'-Diamino-3''-Chlortriphenylmethan $C_{19}H_{17}N_2Cl = C_6H_4Cl.CH(C_6H_4.NH_2)_2$. Darstellung tetraalkylirter Diamino u. Chlortriphenylmethane und Ueberführung derselben in Farbstoffe der Malachitgrünreihe: Höchster Farbw., D.R.P. 55621; *Frdl.* II, 44; III, 68.

***Tetramethyldiamino-2,5-Dichlortriphenylmethan** $C_{23}H_{24}N_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (*S. 1043*). Sulfirung: GNEHM, SCHÜLE, *A.* 299, 362.

Tetramethyldiamino-2,4,5-Trichlortriphenylmethan, $C_{23}H_{23}N_2Cl_3 = C_6H_2Cl_3.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 2,4,5-Trichlorbenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 8), Dimethylanilin und $ZnCl_2$ (O. FISCHER, D.R.P. 25827; *Frdl.* I, 42). — Nadeln. Schmelzp.: 128—129°. Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol. Giebt durch Oxydation eine Farbbase $C_{23}H_{23}ON_2Cl_3$ (Trichlormalachitgrün), deren Salze blaugrün färben.

***Nitrodiaminotriphenylmethan** $C_{19}H_{17}O_2N_3 = O_2N.C_6H_4.CH(C_6H_4.NH_2)_2$ (*S. 1043*). c) *p-Nitroderivat (*S. 1043*). [*Darst.* Durch Erwärmen .... (O. FISCHER, *B.* 15, 677]; D.R.P. 16766; *Frdl.* I, 54) — Giebt bei der elektrolytischen Reduction in conc. Schwefelsäure p-Rosanilinleukohydrat (Spl. Bd. II, S. 665) (Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 84607; *Frdl.* IV, 182). Liefert beim Kochen mit Natron und verdünntem Alkohol ein Product, welches durch Reduction in Pararosanilinleukohydrat übergeht (PRUDHOMME, *Bl.* [3] 17, 654).

***Nitrotetramethyldiaminotriphenylmethan** $C_{23}H_{25}O_2N_3 = O_2N.C_6H_4.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (*S. 1044*). b) *m-Nitroderivat (*S. 1044*). Jodmethylat $C_{23}H_{25}O_2N_3(CH_3J)_2$ s. *Hptw. Bd. IV, S. 1043, Z. 18 v. u.*

c) *p-Nitroderivat (*S. 1044*). Bei der Einwirkung von NaOH und verdünntem Alkohol entsteht eine gelbe krystallinische Verbindung (Schmelzp.: 142—143°) und eine rothe krystallinische Verbindung (Schmelzp.: 100—105°), welche beide bei der Reduction Tetramethyltriaminotriphenylcarbinol (Hptw. Bd. II, S. 1087, Z. 7 v. u.) liefern (P., *Bl.* [3] **17**, 657).

***4-Chlor-3-Nitroleukomalachitgrün** $C_{23}H_{24}O_2N_3Cl = Cl.C_6H_3(NO_2).CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (*S. 1044*). {*B.* .... (E. u. H. ERDMANN, ...}; D.R.P. 64736; *Frdl.* III, 155).

Tetraäthyldiaminotriphenylmethansulfonsäure, Brillantgrünleukosulfonsäure $C_{27}H_{34}O_3N_2S = [(C_2H_5)_2N.C_6H_4]_2(C_6H_5)C.SO_3H$. *B.* Aus Brillantgrünleukohydrat (Spl. Bd. II, S. 665) durch SO_2 in Aether (HANTZSCH, OSSWALD, *B.* **33**, 308). — Krystalle (aus Alkohol durch Aether). Schmelzp.: 154°. In Wasser schwer löslich mit saurer Reaction. Die Lösung färbt sich beim Erhitzen grün. Säuren und Alkalien spalten SO_3 ab. — $C_{27}H_{34}O_3N_2S.H_2SO_4$. *B.* Aus Brillantgrünsulfat (Hptw. Bd. II, S. 1086, Z. 3 v. o.) durch SO_2 und Wasser. Aggregate aus Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 137°. Löslich in Wasser mit saurer Reaction, in Chloroform und in Alkohol, unlöslich in Benzol.

3''-Nitro-4,4'-Bisdimethylamino-Triphenylmethansulfonsäure(4'') $C_{23}H_{25}O_5N_3S = HO_3S.C_6H_3(NO_2).CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 4-Chlor-3-Nitroleukomalachitgrün (vgl. oben) mit Na_2SO_3-Lösung auf 140° (E. u. H. ERDMANN, *A.* **294**, 353; D.R.P. 64736; *Frdl.* III, 156). Aus 3-Nitrobenzaldehydsulfonsäure(4) (Spl. Bd. III, S. 16) und Dimethylanilin durch 24-stdg. Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure auf 120—130° (E. u. H. E.). — Weisse Blättchen, die sich an der Luft leicht grün färben.

2) ****Hydrazino-Triphenylmethan*** $(C_6H_5)_3C.NH.NH_2$ (*S. 1044*). ***Triphenylmethanhydrazobenzol** $C_{25}H_{22}N_2 = (C_6H_5)_3C.NH.NH.C_6H_5$ (*S. 1044*). *Darst.* Durch Behandeln von Triphenylchlormethan (Spl. Bd. II, S. 127) mit der molekularen Menge frisch destillirten Phenylhydrazins in absolut-ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (GOMBERG, BERGER, *B.* **36**, 1089). — Schmelzp.: 136—137°.

Triphenylmethanhydrazochlorbenzol $C_{25}H_{21}N_2Cl = (C_6H_5)_3C.NH.NH.C_6H_4Cl$. a) m-Chlorverbindung. *B.* Aus m-Chlorphenylhydrazin (S. 422) und Triphenylbrommethan (Spl. Bd. II, S. 127) (G., CAMPBELL, *Am. Soc.* **20**, 787). — Farblos. Schmelzpunkt: 150°.

b) p-Chlorverbindung. Schmelzp.: 145° (G., C., *Am. Soc.* **20**, 787).

Triphenylmethanhydrazo-m-Brombenzol $C_{25}H_{21}N_2Br = (C_6H_5)_3C.NH.NH.C_6H_4Br$. Schmelzp.: 149° (G., C., *Am. Soc.* **20**, 788).

Triphenylmethanhydrazonitrobenzol $C_{25}H_{21}O_2N_3$. a) o-Nitroverbindung $(C_6H_5)_3C.NH.NH.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus o-Nitrophenylhydrazin (S. 422) und Triphenylbrommethan (Spl. Bd. II, S. 127) (G., C., *Am. Soc.* **20**, 788). — Braune Krystalle. Schmelzpunkt: 168°.

b) m-Nitroverbindung. Rothbraune Krystalle. Schmelzp.: 165° (G., C., *Am. Soc.* **20**, 784).

c) p-Nitroverbindung. Grosse röthliche Nadeln. Schmelzp.: 170° (G., C., *Am. Soc.* **20**, 785).

Triphenylmethanhydrazo-p-Toluol $C_{26}H_{24}N_2 = (C_6H_5)_3C.NH.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus p-Tolylhydrazin (S. 532) und Triphenylbrommethan (Spl. Bd. II, S. 127) (G., C., *Am. Soc.* **20**, 782). — Schmelzp.: 157°.

Triphenylmethanhydrazo-α-Naphtalin $C_{29}H_{24}N_2 = (C_6H_5)_3C.NH.NH.C_{10}H_7$. *B.* Aus α-Naphtylhydrazin (S. 612) und Triphenylbrommethan (Spl. Bd. II, S. 127) (G., C., *Am. Soc.* **20**, 784). — Würfel.

S. 1044, Z. 4 v. u. statt: „s. S. 839" lies: „s. Bd. III, S. 839".

4) ***Methylen-Bismethylketol*** $CH_2\left(C\begin{matrix} \diagup C(CH_3) \\ \diagdown C_6H_4 \end{matrix}\!\!>NH\right)_2$. *B.* Aus Methylketol (S. 158) mit Formaldehyd in wenig absolutem Alkohol (v. WALTHER, CLEMEN, *J. pr.* [2] **61**, 256). — Weisses mikrokrystallinisches Pulver aus Alkohol. Schmelzp.: 230—231°. Fast unlöslich in heissem Wasser, schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, leicht in Aceton, Aether und Chloroform.

Methylen-Bis-nitromethylketol $C_{19}H_{16}O_4N_4 = CH_2\left(C\begin{matrix} \diagup C\,CH_3 \\ \diagdown C_6H_3.NO_2 \end{matrix}\!\!>NH\right)_2$. *B.* Aus Bz_x-Nitro-2-Methylindol (S. 159) und Formaldehydlösung in siedendem Alkohol (v. WALTHER, CLEMEN, *J. pr.* [2] **61**, 274). Gelbes Pulver aus Aether. Schmelzp.: 131°. Unlöslich in Petroleumäther, schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht in Eisessig und Alkohol.

S. 1045, Z. 7 v. o. Die Structurformel muss lauten: $(CH_3)_2CH.C_6H_4.C\!<\!{}^{N.C(C_6H_5)}_{N-C(OH)}\!>\!CH$.

7. *Basen $C_{20}H_{20}N_2$ (*S. 1045–1046*).

9) ***3-Methyl-4',4''-Diaminotriphenylmethan*** $CH_3.C_6H_4.CH(C_6H_4.NH_2)_2$. **3-Methyl-4',4''-Bisdimethylaminotriphenylmethansulfonsäure(4)** $C_{24}H_{28}O_3N_2S = (CH_3)(HO_3S)C_6H_3.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Diazotiren des Condensationsproducts von o-Toluidin und p,p'-Tetramethyldiaminobenzhydrol (Spl. Bd. II, S. 658) in schwefelsaurer Lösung und Versetzen der mit schwefeliger Säure gesättigten Diazolösung unter Kühlung mit Kupferpulver (BAYER & Co., D.R.P. 95830; *C.* **1898** I, 813). — Natriumsalz. Grünlich gefärbte, rhombische Blättchen. — Kaliumsalz. Nädelchen. Leicht löslich in heissem Wasser. — Baryumsalz. Sehr wenig löslich in heissem Wasser.

10) ***4-Methyl-4',4''-Diaminotriphenylmethan*** $CH_3.C_6H_4.CH(C_6H_4.NH_2)_2$. **Tetramethylderivat, p-Methylmalachitgrünleukobase** $C_{24}H_{28}N_2 = CH_3.C_6H_4.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Erhitzen von p-Toluylsäurealdehyd (Spl. Bd. III, S. 40) mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ auf dem Wasserbade (HANZLIK, BIANCHI, *B.* **32**, 1287). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 93–94°. Leicht löslich.

8. *Basen $C_{21}H_{22}N_2$ (*S. 1046–1048*).

9) ***3,3'-Dimethyl-6,6'-Diaminotriphenylmethan, Phenyl-Bis-p-aminotolylmethan*** (*S. 1047–1048*): $C_6H_5.CH[C_6H_3(CH_3)(NH_2)]_2$

*3''-Nitro-3,3'-Dimethyl-6,6'-Diaminotriphenylmethan $C_{21}H_{21}O_2N_3 = O_2N.C_6H_4.CH[C_6H_3(CH_3).NH_2]_2$ (*S. 1047, Z. 17 bis 6 v. u.*). a) *α-Derivat (*S. 1047*). *B.* Analog der 4''-Nitroverbindung (s. u.) (ULLMANN, *B.* **36**, 1024). — Schmelzp.: 183°. Löslich in Benzol und Aether, schwer in kaltem Alkohol. Liefert beim Erhitzen mit p-Toluidin und dessen Chlorhydrat 2,7-Dimethyl-9-m-Nitrophenylacridin (S. 285).

b) *β-Derivat (*S. 1047, Z. 13 v. u.*) *ist als* **m-Nitrobenzyliden-p-Toluidin** *erkannt, daher hier zu streichen* (U., *B.* **36**, 1024).

*4''-Nitro-3,3'-Dimethyl-6,6'-Diaminotriphenylmethan $C_{21}H_{21}O_2N_3 = O_2N.C_6H_4.CH[C_6H_3(CH_3).NH_2]_2$ (*S. 1048, Z. 1–15 v. o.*). a) *α-Derivat (*S. 1048*). *B.* Durch Erhitzen gleicher Theile von p-Nitrobenzyliden-p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 150–160° (U., *B.* **36**, 1022).

b) *β-Derivat (*S. 1048, Z. 11 v. o.*) *ist als* **p-Nitrobenzyliden-p-Toluidin** *erkannt, daher hier zu streichen* (U., *B.* **36**, 1022).

9a. Basen $C_{23}H_{26}N_2$.

1) ****Phenyl-Bis-a-amino-m-xylylmethan*** $C_6H_5.CH[C_6H_2(CH_3)_2.NH_2]_2$ *ist im Hptw. Bd. IV, S. 1048, Z. 17 v. u. irrthümlich sub Nr.* **9** *registrirt.*

2) ***Phenyl-Bis-v-amino-m-xylylmethan*** $C_6H_5.CH[C_6H_2(CH_3)_2^{(1,3)}.NH_2^{(2)}]_2$. **p-Nitrophenyl-Bis-v-amino-m-xylylmethan** $C_{23}H_{25}O_2N_3 = NO_2.C_6H_4.CH[C_6H_2(CH_3)_2.NH_2]_2$. *B.* Entsteht in Form seines Chlorzinkdoppelsalzes durch mehrstündiges Erwärmen einer Mischung von v-m-Xylidinsulfat, p-Nitrobenzaldehyd und Chlorzink (FRIEDLÄNDER, BRAND, *M.* **19**, 641). — Gelbe Prismen. Schmelzp.: 136°. An der Luft sich oberflächlich grün färbend. Oxydation mit Bleisuperoxyd führt zu einem blauen Farbstoff. — Chlorzinkdoppelsalz. Gelbe Krystalle.

Diacetylderivat $C_{27}H_{29}O_4N_3 = C_{23}H_{23}NO_2(NH.CO.CH_3)_2$. Farblose Nadeln. Schmelzpunkt: ca. 260° (FR., B., *M.* **19**, 641).

*Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-20}N_2$ (*S. 1049–1050*).

3a. Säure $C_{19}H_{16}O_3N_2 = CH_3.C_6H_3\!<\!{}^{N}_{N}\!>\!C_6H(CH_3)\!<\!{}^{C(CO_2H)}_{O}\!>\!C.CH_3$.

Chlorirter Aethylester $C_{20}H_{17}O_3N_2Cl$ *s. Hptw. Bd. III, S. 792, Z. 11 v. u.*

4. *Säuren $C_{18}H_{12}O_4N_2$ (*S. 1050*).

2) ***3,6-Diphenylpyridazindicarbonsäure(4,5)*** $\begin{matrix} N:C(C_6H_5).C.CO_2H \\ N:C(C_6H_5).C.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Durch kurzes Erwärmen des Diäthylesters (s. u.) mit alkoholischem Kali (PAAL, SCHULZE, *B.* **33**, 3788). — Nadeln mit $2C_2H_6O$ aus Alkohol. Wird bei 100° alkoholfrei, schmilzt bei

202° unter Zersetzung. Leicht löslich in Aether und Alkohol, sehr wenig in Wasser. — $K_2.C_{18}H_{10}O_4N_2$. Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.C_{18}H_{10}O_4N_2$. Mikroskopische Nädelchen. Sehr wenig löslich in Wasser.

Diäthylester $C_{21}H_{20}O_4N_2 = N_2C_3(C_6H_5)_2(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Durch 10 Minuten langes Kochen von Dibenzoylmaleïnsäurediäthylester (in geringerer Ausbeute auch bei Anwendung von Dibenzoylfumarsäurediäthylester) mit Hydrazinhydrat in Eisessig (P., Sch., *B.* **33**, 3788, 3793). — Nadeln oder Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 127—128°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol.

5. Diphenyl-Trimethylenpyrazolcarbonsäure $C_{18}H_{16}O_2N_2$ =

```
C6H5.CH.CH.CO2H
         |     >CH2
C6H5.C.C===C
       ||      |
       N —— NH
```

bezw. desmotrope Form.

Methylester des N-Phenylderivats, Phenylpyrazol des 2-Phenyl-3-Benzoylcyclopentanon(4)-carbonsäure(1)-Methylesters $C_{26}H_{22}O_2N_2$ =

```
     C6H5.CH.CH.CO2.CH3                 C6H5.CH.CH.CO2.CH3
           |     >CH2                         |     >CH2
C6H5.C.C===C                 oder   C6H5.C:C——C                .
       ||      |                            |      ||
       N —— N.C6H5                   C6H5.N —— N
```

B. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf eine kalte alkoholische Lösung des 2-Phenyl-3-Benzoylcyclopentanon(4)-carbonsäure(1)-Methylesters (Spl. Bd. II, S. 1104) (Stobbe, Werdermann, *A.* **326**, 378). — Fast farblose Nadeln. Schmelzp.: 149—150°. Schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol. Verharzt leicht in feuchtem Zustande. Bildet mit Alkalien keine Salze.

6. 2-Methyl-3-Styryltoluchinoxalindicarbonsäure($2^1, 3^1$) $C_{20}H_{16}O_4N_2$ =

```
          N:C.C(:CH.C6H5).CO2H
CH3.C6H3<
          N:C.CH2.CO2H              .
```

2^1-Monoäthylester $C_{22}H_{20}O_4N_2 = C_{20}H_{15}N_2O_4(C_2H_5)$. Natriumsalz $Na.C_{22}H_{19}O_4N_2$. *B.* Durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. alkoholischer Natronlauge auf Benzyliden-1,3,4-Tolu-β-Ketopentamethylenazincarbonsäureäthylester (S. 720) (Thomas-Mamert, Striebel, *Bl.* [3] **25**, 722). Orangerothe Krystalle. Sehr wenig löslich in Alkohol. Spaltet selbst bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure kein CO_2 ab. Regenerirt beim Ansäuern der wässerigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure das Benzylidenketopentamethylenazinderivat.

7. Bismethylindolyl-Buttersäure $C_{22}H_{22}O_2N_2 = CH_3.C\left[C<^{C(CH_3)}_{C_6H_4}>NH\right]_2.CH_2.CO_2H$.

Aethylester, Acetessigester-Bis-α-methylketol $C_{24}H_{26}O_2N_2$ =
$CH_3.C\left[C<^{C(CH_3)}_{C_6H_4}>NH\right]_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Methylketol und siedendem überschüssigem Acetessigester (v. Walther, Clemen, *J. pr.* [2] **61**, 261). — Blassgelbes amorphes Pulver (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 158°. Leicht löslich, ausser in Wasser und Ligroïn.

N. *Basen $C_nH_{2n-22}N_2$ (*S. 1050—1066*).

I. *Basen $C_{16}H_{10}N_2$ (*S. 1050—1061*).

1) *α,β-Naphtophenazin, Ang. Naphtophenazin*

(*S. 1050—1059*). Bezifferung der Naphtophenazoniumverbindungen und Isonaphtophenazoniumverbindungen (vgl. Kehrmann, Helwig, *B.* **30**, 2632; K., Rademacher, Feder, *B.* **31**, 3078):

N-Phenylnaphtophenazoniumderivate. *N-Phenylisonaphtophenazoniumderivate.*

B. α,β-Naphtophenazin entsteht neben α,β-Naphtophenazin-N-Oxyd (s. u.) beim Erhitzen von β-Naphtylamin und Nitrobenzol mit Aetznatron auf 115—140° (Wohl, Aue, *B.* **34**, 2448). Durch Sublimiren von α,β-Naphtophenazin-N-Oxyd unter Zusatz von Eisenfeile (W., A.).

α,β-**Naphtophenazin-N-Oxyd** $C_{16}H_{10}ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}\geq O>C_{10}H_6$. *B.* Durch Erhitzen von 10 g β-Naphtylamin mit 8,3 g Nitrobenzol und 50 g trockenem Aetznatron auf 115—140°, neben α,β-Naphtophenazin (W., A., *B.* **34**, 2448). — Grüne Krystalle, die beim Zerreiben und Trocknen ein hellgelbes Pulver liefern. Schmelzp.: 182° (corr.). Sublimirt im Vacuum bei ca. 250° unter ziemlich starker Zersetzung. Ziemlich leicht löslich, ausser in Wasser. Liefert beim Erhitzen mit Eisenfeile α,β-Naphtophenazin.

N-β-Methylnaphtophenazoniumchlorid $C_{17}H_{13}N_2Cl = C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(CH_3)(Cl)}>C_6H_4$ (*identisch mit dem Chlorid, S. 1051, Z. 9—10 v. o.?*). *B.* Man digerirt den Farbstoff aus diazotirter Sulfanilsäure und Phenylmethyl-β-Naphtylamin mit Salzsäure: $C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N.N.C_6H_4.SO_3H}{N(CH_3)(C_6H_5)} + HCl = C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(CH_3)(Cl)}>C_6H_4 + NH_2.C_6H_4.SO_3H$ (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 112116; *C.* **1900** II, 652). — Orangegelbe Nädelchen. Unlöslich in Aether oder Benzol.

N-β-Aethylnaphtophenazoniumchlorid $C_{18}H_{15}N_2Cl = C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(C_2H_5)(Cl)}>C_6H_4$. *B.* Amino-Aethylnaphtophenazoniumchlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1201, Z. 1 v. o.) wird in H_2SO_4 gelöst, diazotirt und mit 3 Vol. Alkohol stehen gelassen (Schaposchnikow, Ж. **30**, 548; *C.* **1898** II, 920). — Ockerfarbiger krystallinischer Niederschlag. — $C_{18}H_{15}N_2Cl.FeCl_3$. Schmelzp.: 205°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Essigsäure. — $(C_{18}H_{15}N_2Cl)_2PtCl_4$. Orangefarbenes Krystallpulver. Unlöslich in kaltem Wasser.

3-Chlorphenonaphtazin $C_{16}H_9N_2Cl$ = *B.* Durch Erhitzen von N-β-Aethyl-3-Chlornaphtophenazoniumchlorid (s. u.) auf 170—180° (O. Fischer, Hepp, *B.* **31**, 2479). Aus dem Anhydrid des N-Benzyl-3-Oxynaphtophenazoniumhydroxyds (S. 710) durch Erwärmen mit PCl_5 in $POCl_3$ auf 160° (O. F., H.). — Gelbliche Nadeln (aus wenig Benzol). Schmelzp.: 191°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die kirschrothe Lösung in conc. Schwefelsäure wird beim Verdünnen mit Wasser gelb und scheidet die Base ab. — Die Salze werden von Wasser leicht zerlegt.

N-β-Aethyl-3-Chlornaphtophenazoniumchlorid $C_{18}H_{14}N_2Cl_2$ = *B.* Durch Erwärmen von „ms-Aethylisorosindon" (S. 708) mit 10 Thln. $POCl_3$ und 1 Thl. PCl_5 bis zur Lösung (O. F., H., *B.* **31**, 2478). — Braungelbe Würzchen (aus Alkohol + Aether). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, in letzterem mit schwach grünlich-brauner Fluorescenz. Liefert beim Erhitzen auf 170—180° 3-Chlorphenonaphtazin (s. o.). — $HgCl_2$-Doppelsalz. Hellbraune Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Sehr wenig löslich in Wasser. — $(C_{18}H_{14}N_2Cl_2)_2PtCl_4$. Röthlichgelbe mikroskopische Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{18}H_{14}N_2Cl_2.AuCl_3$. Voluminöse goldgelbe Nadeln. Sehr wenig löslich.

2-Nitro-N-Methylnaphtophenazoniumchlorid $C_{17}H_{12}O_2N_3Cl$ = *B.* Durch Entamidiren von 2-Nitro-6-Amino-Methyl-

Inhaltsverzeichniss der siebenundfünfzigsten Lieferung,

entsprechend Bd. IV, S. 962—1051 des Hauptwerkes.

☛ Berücksichtigung der Litteratur für den IV. Ergänzungsband.
Schlusstermin für die vollständige Berücksichtigung der Litteratur: 1. Juli 1903.
Eine weitere Berücksichtigung der Litteratur während des Druckes findet nicht statt.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

58.

ERGÄNZUNGSBÄNDE

ZUR DRITTEN AUFLAGE DES

HANDBUCHS

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

F. BEILSTEIN.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT,

REDIGIRT VON

PAUL JACOBSON.

ACHTUNDFÜNFZIGSTE LIEFERUNG

(ERGÄNZUNGSBAND IV, LIEFERUNG 12).

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

COMMISSIONSVERLAG VON LEOPOLD VOSS IN HAMBURG.

1905.

Benachrichtigung! Die P. T. Abonnenten, welche die Ergänzungsbände als Mitglieder der Deutschen chemischen Gesellschaft beziehen, wollen gefl. bei **Adressen-Veränderungen** über ihre neue Adresse der **Verlagsbuchhandlung Leopold Voss** (Hamburg, Hohe Bleichen 34) genaue Mittheilung machen. Nur hierdurch können Unregelmässigkeiten in der Zustellung der Lieferungen vermieden werden.

Reclamationen beliebe man an die **Geschäftsstelle der Deutschen chemischen Gesellschaft** (Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4) zu richten.

Verzeichniss der vorkommenden Abkürzungen.

1. Abkürzungen der Litteratur-Quellen.

- *A.* = LIEBIG's Annalen der Chemie.
- *A. ch.* = Annales de chimie et de physique.
- *Am.* = American chemical Journal.
- *Am. Soc.* = Journal of the american chem. Society.
- *A. Pth.* = Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie.
- *Ar.* = Archiv der Pharmacie.
- *B.* = Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
- *B. Ph. P.* = Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie.
- *Bl.* = Bulletin de la société chimique de Paris.
- *C.* = Chemisches Centralblatt.
- *C. r.* = Comptes rendus de l'Académie des sciences.
- *Ch. I.* = Chemische Industrie.
- *Ch. Z.* = Chemiker Zeitung.
- *Chem. N.* = Chemical News.
- *D.* = DINGLER's polytechnisches Journal.
- *D.R.P.* = Patentschrift des Deutschen Reiches.
- *El. Ch. Z.* = Elektrochemische Zeitschrift.
- *Fr.* = (FRESENIUS') Zeitschrift für analytische Chemie.
- *Frdl.* = FRIEDLAENDER's Fortschritte der Theerfarbenfabrikation (Berlin, Springer).
- *G.* = Gazzetta chimica italiana.
- *H.* = (HOPPE-SEYLER's) Zeitschrift für physiologische Chemie.
- *J.* = Jahresbericht der Chemie.
- *J. pr.* = Journal für praktische Chemie.
- *J. Th.* = Jahresbericht der Thierchemie.
- *L. V. St.* = Landwirthschaftliche Versuchsstationen.
- *M.* = Monatshefte für Chemie.
- *P. C. H.* = Pharmaceutische Centralhalle.
- *P. Ch. S.* = Proceedings of the chemical Society.
- *Ph. Ch.* = Zeitschrift für physikalische Chemie.
- *R.* = Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
- *R. A. L.* = Atti della reale Accademia dei Lincei (Rendiconti).
- *Soc.* = Journal of the chemical society of London.
- *W.* = WIEDEMANN's Annalen der Physik.
- *Z.* = Zeitschrift für Chemie.
- *Z. a. Ch.* = Zeitschrift für anorganische Chemie.
- *Z. Ang.* = Zeitschrift für angewandte Chemie.
- *Z. B.* = Zeitschrift für Biologie.
- *Z. El. Ch.* = Zeitschrift für Elektrochemie.
- *Z. Kr.* = Zeitschrift für Krystallographie.
- *Ж.* = Journal der russischen chemischen Gesellschaft.

2. Fernere Abkürzungen.

- *a.* = unsymmetrisch.
- *B.* = Bildung.
- *conc.* = concentrirt.
- *corr.* = corrigirt.
- *D.* = Dichte.
- D^{16} = Dichte bei 16°.
- D^{16}_{4} = Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser v. 4°.
- *Darst.* = Darstellung.
- *Hptw.* = Hauptwerk (3. Aufl. v. BEILSTEIN's Handb. der organ. Chemie).
- *i. D.* = im Dampf.
- *K* = Elektrolytische Dissociationsconstante.
- *Kp* = Siedepunkt.
- Kp_{740} = Siedepunkt unter einem Drucke von 740 mm.
- *n* (in Verbindung mit Namen) = normal.
- *n* (in Verbindung mit Zahlen) = Brechungscoëfficient.
- % = Procent.
- %ig = procentig.
- *rac.* = racemisch.
- *s.* = symmetrisch.
- *s. o.* = siehe oben.
- *s. u.* = siehe unten.
- *Schmelzp.* = Schmelzpunkt.
- *Spl.* = Supplement (Ergänzungsband).
- *V.* = Vorkommen.
- *v.* = benachbart.
- *verd.* = verdünnt.
- *m* = meta.
- *o* = ortho.
- *p* = para.

Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk

(BEILSTEIN's Handbuch der organischen Chemie. III. Auflage.)

1. Ein „*Stern*" * vor dem Namen der Verbindung (im Ergänzungsband) bedeutet, dass die Verbindung schon im Hauptwerk an der entsprechenden Stelle beschrieben ist.

2. Die in *Klammern gesetzten, cursiv gedruckten Zahlen* hinter den mit * bezeichneten Verbindungen im Ergänzungsbande geben die Seite an, auf welcher die gleiche Verbindung im entsprechenden Bande des Hauptwerks zu finden ist.

3. Findet man im Texte eine *geschweifte Klammer:* {...}, so bedeutet dies, dass die an die Klammer sich unmittelbar anschliessenden Angaben nur Ergänzungen zu denjenigen Sätzen des Hauptwerkes sind, welche durch die innerhalb der Klammer aufgeführten Stichworte bezeichnet sind.

4. In den *Seitenüberschriften* findet man in fetter Cursivschrift innerhalb geschweifter Klammern diejenigen Seiten des Hauptwerkes angegeben, zu welchen die auf der betreffenden Seite des Ergänzungsbandes befindlichen Ergänzungen gehören.

5. *Berichtigungen zum Hauptwerk* sind in Cursiv-Schrift gesetzt.

naphtophenazoniumchlorid in schwefelsaurer Lösung (KEHRMANN, JACOB, *B.* **31**, 3095). — Orangegelbe, flimmernde Blättchen (aus sehr verdünnter Salzsäure). Ziemlich löslich in Alkohol und siedendem Wasser. Die orangegelbe alkoholische Lösung fluorescirt gelb. Wird von englischer Schwefelsäure mit violetter Farbe aufgenommen, die beim Verdünnen in Gelb umschlägt. — Entsprechendes Nitrat $C_{17}H_{11}O_2N_3.NO_3$. Goldglänzende Blättchen. Fast unlöslich in verdünnter Salpetersäure.

***Phenylnaphtophenazoniumchlorid** $C_{22}H_{15}N_2Cl$ = (*S. 1051–1052*). a) *N-*β*-Phenylverbindung (*S. 1051*). Zur Constitution siehe: KEHRMANN, *B.* **31**, 980). *B.* Das entsprechende Hydroxyd entsteht in sehr geringer Menge (neben Phenylisonaphtophenazoniumhydroxyd als Hauptproduct) durch Condensation von β Naphtochinon mit o-Aminodiphenylamin (K., HELLWIG, *B.* **30**, 2629, 2636). — Absorptionsspectrum: K., NÜSSCH, *B.* **34**, 3103. Bei der Einwirkung von Luft auf die alkalisch-alkoholische Lösung von Phenylnaphtophenazoniumsalzen entsteht Rosindon (S. 708–709), in Gegenwart von Ammoniak Rosindulin, von Dimethylamin Dimethylrosindulin (K., SCHAPOSCHNIKOW, *B.* **30**, 2627). — Das Phenylnaphtophenazoniumnitrat wird von conc. Salpetersäure bei 0° in ein Gemisch zweier citronengelber Nitro-Phenylnaphtophenazoniumnitrate übergeführt, die sich durch ihre Löslichkeit in Alkohol unterscheiden und bei der Reduction mit $SnCl_2$ + HCl die Isorosinduline Nr. 8 und 9 ergeben (K., FILATOFF, *B.* **32**, 2627).

b) *N-α-Phenylverbindung, Phenylisonaphtophenazoniumchlorid: (*S. 1051–1052*). *B.* Durch Entamidiren des 7-Aminoderivats (K., RAVINSON, *B.* **32**, 929). — Liefert bei der Einwirkung von conc. Salpetersäure ein Gemisch von 6- und 8-Nitro-Phenylisonaphtophenazoniumnitrat (s. u.), neben kleinen Mengen eines dritten Isomeren (K., STEINER, *B.* **33**, 3276).

***2-Nitro-N-Phenylnaphtophenazoniumchlorid** $C_{22}H_{14}O_2N_3Cl$ = (*S. 1052, Z. 12 v. o. nach anderem Bezifferungsprincip als* **3-Nitrophenylnaphtophenazoniumchlorid** *aufgeführt*). Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak entsteht Nitrorosindulinchlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1204, Z. 11 v. u (KEHRMANN, VALENCIEN, *B.* **33**, 406).

2-Nitro-N-Phenylisonaphtophenazoniumhydroxyd $C_{22}H_{15}O_3N_3$ = *B.* Aus 4-Nitro-2-Aminodiphenylamin und β-Naphtochinon in essigsaurer-schwefelsaurer Lösung oder durch Entamidiren von 2-Nitro-9-Amino-Phenylisonaphtophenazoniumchlorid in schwefelsaurer Lösung (K., LEVY, *B.* **31**, 3098, 3105). $FeCl_3$-Doppelsalz $C_{22}H_{14}O_2N_3Cl.FeCl_3$. Hellrothes Krystallpulver. Die gelbrothe wässerige Lösung zersetzt sich beim Erwärmen. Lösung in englischer Schwefelsäure schmutzig braunviolett, nach dem Verdünnen gelbroth. — Platindoppelsalz $(C_{22}H_{14}O_2N_3Cl)_2PtCl_4$. Gelbrothes unlösliches Krystallpulver. — Nitrat $C_{22}H_{14}O_2N_3.NO_3$. Hellrothe Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

6-Nitro-N-Phenylisonaphtophenazoniumnitrat $C_{22}H_{14}O_5N_4$ = *B.* Neben der 8-Nitroverbindung (s. u.) und kleinen Mengen eines dritten Isomeren, durch Eintragen von 5 g Phenylisonaphtophenazoniumnitrat (Hptw. Bd. IV, S. 1052, Z. 9 v. o.) in 15–20 ccm abgeblasener stärkster Salpetersäure unter Eiskühlung; nach 24-stdg. Stehen wird das Product auf Eis gegossen, der Niederschlag mit absolutem Alkohol ausgekocht, der Rückstand in 90%igem Alkohol gelöst und mit Aether gefällt (K., STEINER, *B.* **33**, 3276). — Gelbe Nadeln (aus 90%igem Alkohol + Aether). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

8-Nitro-N-Phenylisonaphtophenazoniumnitrat $C_{22}H_{14}O_5N_4$ = *B.* Durch Nitriren von Phenylisonaphtophenazoniumnitrat, neben der 6-Nitroverbindung (s. o.) und kleinen Mengen eines dritten Isomeren (K., ST., *B.* **33**, 3276). — Nicht rein erhalten, aber durch Reduction zum entsprechenden Aminoderivat (Spl. zu Bd. IV, S. 1208) erkannt.

***Verbindungen** $C_{22}H_{14}N_2Cl_2$ (*S. 1052*). a) *3-Chlor-N-Phenylnaphtophenazoniumchlorid, Isorosindonchlorid $C_{22}H_{14}N_2Cl_2$ = (*S. 1052*). *Darst.* Durch 1 stdg. Erwärmen von 1 Thl. Isorosindon (S. 709) mit 5 Thln. $POCl_3$ und etwas mehr als 1 Thl. PCl_5 (O. Fischer, Hepp, *B.* **33**, 1494). — Gelbrothe grünschillernde Nadeln oder derbe Krystalle (aus wenig absolutem Alkohol). Liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 200—250° Isorosindon und etwas Chlorrosindon (S. 711). Bei der Einwirkung von Anilin in Alkohol entstehen Anilino-N-Phenylnaphtophenazoniumchlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1202, Z. 16 v. u.) und 3-Chlor-Phenylrosindulin (Spl. zu Bd. IV, S. 1204). — $HgCl_2$-Doppelsalz. Gelbrothe Nadeln. Ziemlich schwer löslich. — $FeCl_3$-Doppelsalz. Gelbe Nadeln aus Alkohol. — Nitrat $C_{22}H_{14}N_2Cl.NO_3$. Braune Tafeln. — Rhodanid $C_{22}H_{14}N_2Cl.SCN$. Braune Nadeln.

b) *6-Chlor-N-Phenylnaphtophenazoniumchlorid, Rosindonchlorid: (*S. 1052*). μ_{∞} bei 25° 140,5 (Hantzsch, Osswald, *B.* **33**, 312). Die Umwandlung durch Alkali in Rosindon (S. 708—709) verläuft nicht momentan, sondern ist zeitlich verfolgbar.

3-Chlor-N-Phenylisonaphtophenazoniumhydroxyd $C_{22}H_{15}ON_2Cl$ — *B.* Das Nitrat (s. u.) entsteht durch Zufügen von 4,5 g β Naphtochinon zu einer eisgekühlten Mischung von 5,5 g 2-Amino-5-Chlordiphenylamin (S. 362), 40 ccm Alkohol und 22 ccm 10%iger Schwefelsäure, Verdünnen nach 7—8 Stunden mit 300—400 ccm Wasser und Aussalzen mit Salpeter (Kehrmann, Hiby, *B.* **34**, 1089). — Bei der Einwirkung von Aminen in Alkohol erfolgt leicht der Austausch von Cl gegen den Aminrest. — Nitrat $C_{22}H_{14}N_2Cl.NO_3$. Braunrothe Körner aus Alkohol. Löslich in Wasser und Alkohol mit orangerother Farbe.

N-m-Aminophenyl-Naphtophenazoniumhydroxyd, Isorosindulinbase Nr. 15 $C_{22}H_{17}ON_3$ = *B.* Das Bromid (s. u.) entsteht aus dem Bromid des Acetylderivats (s. u.) durch Lösen in conc. Schwefelsäure, Eintropfen von Wasser in die warme Flüssigkeit, bis die Farbe von violett in rothgelb übergegangen ist, Verdünnen mit dem fünf- bis sechsfachen Volumen Wasser und Sättigen mit Bromnatrium (K., Nüesch, *B.* **34**, 3102). — Bromid $C_{22}H_{16}N_3Br$. Dunkelgelbbraune, grün metallisch glänzende Körner aus Alkohol. In viel Alkohol mit rothbrauner, in viel Wasser mit gelber Farbe löslich. Lösung in conc. Schwefelsäure violett. Absorptionsspectrum: K., N., *B.* **34**, 3103. — Dichromat $(C_{22}H_{16}N_3)_2Cr_2O_7$. Goldgelbe Krystallflitter. Löslich in viel Wasser.

Acetylderivat, N-m-Acetaminophenylnaphtophenazoniumhydroxyd $C_{24}H_{19}O_2N_3 = C_{10}H_6{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}{>}C_6H_4$ (mit HO und $C_6H_4(NH.CO.CH_3)(m)$ am N). *B.* Das Bromid entsteht durch Entamidiren des 6-Amino-12-Acetamino-N-Phenylnaphtophenazoniumchlorids (Spl. zu Bd. IV, S. 1204), Fällen mit Zinntetrachlorid und Umsetzen des durch heisses Wasser zerlegten Doppelsalzes mit Bromnatrium (K., N., *B* **34**, 3101). — Bromid. Krystallinischer Niederschlag (aus Alkohol + viel Aether). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol mit goldgelber Farbe. Lösung in conc. Schwefelsäure rothviolett, nach Zusatz von Wasser goldgelb.

N-p-Aminophenylnaphtophenazoniumbromid (Isorosindulin Nr. 14) $C_{22}H_{16}N_3Br$ = *B.* Durch Verseifen der Acetylverbindung (s. u.) mit Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser und Zufügen von Bromnatrium (K., Ott, *B.* **34**, 3097). — Braunrothes krystallinisches Pulver. Wird von warmem Wasser zersetzt. Lösung in conc. Schwefelsäure violett, nach Zusatz von Wasser goldgelb. Absorptionsspectrum: K., N., *B* **34**, 3101.

Acetylderivat des entsprechenden Chlorids, N-p-Acetaminophenylnaphtophenazoniumchlorid $C_{24}H_{18}ON_3Cl = C_{10}H_6{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}{>}C_6H_4$ (mit Cl und $C_6H_4(NH.CO.CH_3)(p)$ am N). *B.* Durch Entamidiren des

6-Amino-13-Acetamino-N-Phenylnaphtophenazoniumchlorid (Spl. zu Bd. IV, S. 1204) (K., O., *B.* **34**, 3096). — Goldgelbe blätterige Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol. Lösung in conc. Schwefelsäure schmutzig violett, nach Zusatz von Wasser gelb. — Entsprechendes Dichromat $(C_{24}H_{19}ON_4)_2Cr_2O_7$. Orangerothes Pulver. Kaum löslich in Wasser.

3-Chlor-N-p-Aminophenylnaphtophenazoniumhydroxyd $C_{22}H_{16}ON_3Cl$ = $C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}>C_6H_3Cl$. *B.* Durch Entamidiren des 3-Chlor-6-Amino-13-Acetamino-Phenyl-
HO $C_6H_4.NH_2$
naphtophenazoniumchlorids (Spl. zu Bd. IV, S. 1204), Fällen des Products mit $FeCl_3$, Zerlegen des Eisensalzes mit heissem Wasser, Aussalzen mit Bromnatrium, Verseifen der gelbbraunen Acetylverbindung mit Schwefelsäure, theilweises Neutralisiren der mit Wasser verdünnten Lösung mit Ammoniumcarbonat, Fällen mit Bromnatrium und Umkrystallisiren aus sehr verdünnter Bromwasserstoffsäure (K., Krazler, *B.* **34**, 1107). — Bromid $C_{22}H_{15}N_3ClBr$. Schwarzgrün-metallisch glänzende, orangegelbe Prismen. Blättchen oder Körner aus Wasser. In heissem Wasser mit bräunlich orangegelber, in Alkohol mit gelbbrauner Farbe löslich. Die Lösungen schmecken bitter. Lösung in conc. Schwefelsäure rothviolett, auf Zusatz von Wasser orangegelb, beim Neutralisiren bräunlichgelb. — Dichromat $(C_{22}H_{15}N_3Cl)_2Cr_2O_7$. Dunkelbrauner krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser.

3-Chlor-N-o-Tolylnaphtophenazoniumchlorid $C_{23}H_{16}N_2Cl_2$ = [Formel: N, N, H_3C, Cl, Cl]
B. Analog Isorosindonchlorid (S. 706) (O. Fischer, Hepp, *B* **33**, 1492). — Gelbbraune, bläulich schimmernde Krystalle aus Alkohol-Aether. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. Die verdünnte, röthlichgelbe Lösung in Alkohol fluorescirt schwach braungelb. — $(C_{23}H_{16}N_2Cl)_2PtCl_4$. Orangegelbe Täfelchen (aus Wasser oder verdünntem Alkohol). — $C_{23}H_{16}N_2Cl_2.AuCl_3$. Gelbbraune goldglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol oder Wasser).

***Verbindungen** $C_{22}H_{16}O_4N_2S$ (*S. 1053*). *Die im Hptw. Bd. IV, S. 1053 unter dieser Bezeichnung aufgeführten Verbindungen haben beide die Zusammensetzung* $C_{22}H_{14}O_3N_2S$ *und sind daher als* **N-Phenylnaphtophenazoniumsulfonsäureanhydride** *zu bezeichnen* (vgl. Kehrmann, Locher, *B.* **31**, 2428).

a) *N-Phenylnaphtophenazoniumsulfonsäure(6)-Anhydrid: [Formel: N, N, O, C_6H_5, SO_2]
(*S. 1053, Z. 3 v. o.*). Bei der Einwirkung von Alkalien und Aminen (auch Hydroxylamin) wird die Sulfogruppe verdrängt; so liefert Natronlauge Rosindon (S. 708—709), Ammoniak, Rosindulin u. s. w. Benzolsulfinsäure wirkt analog unter Bildung von N-Phenyl-6-Phenylsulfon-Naphtophenazoniumhydroxyd (S 713) (K., L., *B.* **31**, 3428).

b) *N-Phenylisonaphtophenazoniumsulfonsäure(9)-Anhydrid: [Formel: O, C_6H_5, N, N, SO_2]
(*S. 1053, Z. 15 v. o.*). Bei der Einwirkung von Aminen wird das H-Atom in 3 durch den Rest der Basen ersetzt, während die Sulfogruppe intact bleibt (K., L., *B* **31**, 2434).

N-Phenylnaphtophenazoniumsulfonsäure(8) $C_{22}H_{16}O_4N_2S$ = [Formel: N, N, HO_3S, HO, C_6H_5]
B. Durch Condensation von β-Naphtochinonsulfonsäure(6) mit o-Aminodiphenylamin (K., D.R.P. 99609; *C.* **1899** I, 462). — Gelbbraunes Pulver oder centimeterlange orangegelbe Prismen (aus Eisessig). Löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig mit gelber Farbe und starker grüngelber Fluorescenz, in englischer Schwefelsäure mit blutrother Farbe.

N-Phenylnaphtophenazoniumdisulfonsäure(2.8) $C_{22}H_{16}O_7N_2S_2$ = [Formel: N, N, HO_3S, HO, C_6H_5, SO_3H]
B. Durch Condensation von β-Naphtochinonsulfonsäure(6) (Spl. Bd. III, S. 286) mit o-Aminodiphenylamin-p-Sulfonsäure (S. 368) (Kehrmann, D.R.P. 99609; *C.* **1899** I, 462). — Grünlich-

gelb flimmernde Krystallblättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit goldgelber Farbe und grünlichgelber Fluorescenz, in englischer Schwefelsäure mit blutrother Farbe.

* **Verbindungen** $C_{16}H_{10}ON_2$ (*S. 1053—1054*). b) *5-Oxy-naphtophenazin, β-Naphteurhodol: (*S. 1054, Z. 5 v. o.*). *B.* Durch 4—5-stdg. Erhitzen von 5-Aminonaphtophenazin (Spl. zu Bd. IV, S. 1204) mit 5%iger Schwefelsäure auf 130—140° (KEHRMANN, ZIMMERLI, *B.* **31**, 2412). — Citronengelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 199°. Unlöslich in Wasser. Aus der rothen Lösung in sehr verdünntem Alkali fällen conc. Laugen die Alkalisalze als fleischrothe Nadeln.

c) *6-Oxynaphtophenazin, α-Naphteurhodol: (*S. 1054, Z. 14 v. o.*). *B.* Durch 10 Minuten langes Kochen von 1 g 5-Brom-6-Oxy-α,β-Naphtophenazin (S. 711) mit 10 ccm flüssigem Phenol und 1 ccm conc. Schwefelsäure (LINDENBAUM, *B.* **34**, 1056). — Broncefarbene Nadeln aus Alkohol.

Acetat s. *Hptw. Bd. IV, S. 1057, Z. 14 v. o.*

d) 2-Oxynaphtophenazin. Aethyläther s. *Hptw. Bd. IV, S. 1055, Z. 16 v. o.*

Anhydrid des N-β-Methyl-3-Oxy-Naphtophenazonium-hydroxyds, N-Methylnaphtophenazon, „ms-Methylisorosindon" $C_{17}H_{12}ON_2$ = *B.* Durch Erwärmen von Methyl-β-Naphtylamin (Spl. Bd. II, S. 332) und Nitrosophenol (Spl. Bd. II, S. 375 bis 376) in Alkohol bei Gegenwart von Mineralsäuren (O. FISCHER, HEPP, *B.* **31**, 2479). — Schwarze metallglänzende Krystalle aus Benzol-Ligroïn. Schmelzp.: 212—214°. Benzol löst mit fuchsinrother, englische Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe. — **Chlorhydrat** $C_{17}H_{12}ON_2Cl$. Braunviolettglänzendes krystallinisches Pulver (aus verdünntem Alkohol). — **Bromhydrat** $C_{17}H_{13}ON_2Br$. Graubraunes krystallinisches Pulver. — **Jodhydrat.** Bräunliches Krystallpulver (aus verdünntem Alkohol). Ziemlich schwer löslich.

* **Verbindungen** $C_{18}H_{14}ON_2$ (*S. 1055*). b) *Aethylphenonaphtazon $O:C_{10}H_5<{N \atop N(C_2H_5)}>C_6H_4$ (*S. 1055*). Vgl. hierzu unten sub d.

c) *Anhydrid des N-Aethyl-3-Oxy-Naphtophenazoniumhydroxyds, „ms-Aethylisorosindon": (*S. 1054, Z. 13 v. u.*). *Darst.* Durch Erwärmen von 3 Mol.-Gew. Nitrosophenol (Spl. Bd. II, S. 375—376) und 2 Mol.-Gew. Aethyl-β-naphtylamin-Jodhydrat (Hptw. Bd. II, S. 601) in Alkohol auf 40—50° (O. F., H., *B.* **31**, 2478). — **Jodhydrat.** Braunrothe Nadeln.

Oxim $C_{18}H_{15}ON_3$ = $HO.N:C_6H_3<{N \atop N(C_2H_5)}>C_{10}H_6$. *B.* Durch Zufügen von salzsaurem Hydroxylamin zu einer Lösung von ms-Aethylisorosindon (s. o.) in alkoholischem Kali (O. F., H., *B.* **33**, 1490). — $C_{18}H_{15}ON_3.HCl$. Bläulich schimmernde Nadeln.

d) Anhydrid des N-Aethyl-6-Oxy-Naphtophenazoniumhydroxyds: *Möglicherweise identisch mit dieser Verbindung ist die im Hptw. Bd. IV, S. 1055 sub b als* Aethylphenonaphtazon *aufgeführte Verbindung.* *B.* Aus den wässerigen Lösungen von 6-Dimethylamino-N-Aethylnaphtophenazoniumsalzen — erhältlich durch Behandlung von N-β-Aethylnaphtophenazoniumchlorid (S. 704) mit Dimethylamin — durch Kochen mit Säuren oder Mineralsalzen (SCHAPOSCHNIKOW, Ж. **30**, 551; *C.* **1898** II, 920). — *Darst.* Durch Kochen von Aethylnaphtophenazoniumchlorid mit Natronlauge (SCH.). — Gelbe Schuppen. Schmelzp.: 180°. Löslich in Alkohol und Benzol. Schwache Base.

* **Verbindungen** $C_{22}H_{14}ON_2$ (*S. 1055—1056*). a) *Rosindon, Anhydrid des N-Phenyl-6-Oxy-Naphtophenazoniumhydroxyds, N-Phenylphenonaphtazon:

(*S. 1055, Z. 8 v. u.*). Zur Constitution vgl. auch K., LOCHER, *B.* **31**, 2433. *B.* Durch Erwärmen von Phenylnaphtophenazoniumsulfonsäure(6)-Anhydrid (S. 707) mit NaOH in Alkohol unter Durchleiten von Luft (K., Lo., *B.* **31**, 2429). Beim Stehenlassen von 6-Chlor-N-Phenylnaphtophenazoniumchlorid (S. 706) mit verdünnter Natronlauge (O. F., H., *B.* **30**, 1828). Durch 8-stdg. Erhitzen von Thiorosindon (S. 713) mit verdünnter Schwefelsäure auf 170—180° (O. F., H., *B.* **33**, 1493). — Ist ein Nichtelektrolyt (HANTZSCH, OSSWALD, *B.* **33**, 314). Reagirt nicht mit Hydroxylamin (K., Lo.). Addirt, in Nitrobenzol gelöst, Dimethylsulfat unter Bildung von methylschwefelsaurem N-Phenyl-6-Methoxynaphtophenazonium (s. u.) (K., CAPOTINA, *A.* **322**, 74). Ueber Sulfurirung des Rosindons vgl.: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 56843; *Frdl.* III, 337; KALLE & Co., D.RP 55227, 67198, 72348; *Frdl.* II, 211; III, 343, 346—349. Ueberführung der Rosindonsulfonsäuren in neue Farbstoffe durch Verschmelzen mit Anilinbasen und deren Chlorhydraten: B. A.- u. S., D.R.P. 58197, 62191, 62192; *Frdl.* III, 332—336.

b) *Isorosindon, Anhydrid des N-Phenyl-3-Oxy-Naphtophenazoniumhydroxds, N-Phenylnaphtophenazon:
(*S. 1056, Z. 27 v. o.*).

S. 1056, Z. 15 v. u. statt: „Jodmethylat" lies: „Jodmethyl".

Jodäthylat s. S. 710 **N-Phenyl-3-Aethoxynaphtophenazoniumjodid.**

Oxim $C_{22}H_{15}ON_3 = HO.N:C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(C_6H_5)}>C_{10}H_6$. *B.* Durch Zufügen von salzsaurem Hydroxylamin zur Lösung des Isorosindons in heissem alkoholischen Kali (O. F., HE., *B.* **33**, 1490). — Grünlich schimmernde Prismen (aus verdünntem Alkohol). Die braune Lösung in Alkohol wird nach Zusatz von viel Salzsäure dichroitisch: im auffallenden Licht grün, im durchfallenden bräunlichroth. Lösung in conc. Schwefelsäure violettroth, beim Verdünnen grün, dann hellbraun. Liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali Isorosindon und symm. Oxyrosindon (S. 712).

c) Anhydrid des N-Phenyl-8-Oxy-Isonaphtophenazoniumhydroxyds:
B. Durch Entamidiren seines 2-Aminoderivats (Spl. zu Bd. IV, S. 1202) (K., LEVY, *B.* **31**, 3104). — Kupferglänzende rothviolette Blättchen (aus Alkohol oder Benzol). Schmelzp.: 267°. In Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol mit rothvioletter, in verdünnter Salzsäure mit zwiebelrother Farbe löslich. Die alkoholische Lösung fluorescirt schwach roth.

***Verbindungen** $C_{22}H_{16}O_2N_2$ (*S. 1056—1057*). **a)** *a-Form des N-Phenyl-9-Oxy-Isonaphtophenazoniumhydroxyds $HO.C_{10}H_5<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_5)(OH)}{N}>C_6H_4 = O:C_{10}H_5<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_5)(OH)}{NH}>C_6H_4$ (*S. 1056*). — *Chlorid, salzsaures Prasindon $C_{22}H_{15}ON_2Cl$ (*S. 1056, Z. 3 v. u.*). *B.* Entsteht neben Rosindon (S. 708—709) bei der Condensation von Oxynaphtochinon (Spl. Bd. III, S. 277) mit o-Aminodiphenylamin (S. 362) bei Gegenwart von Salzsäure (K., *A.* **322**, 73).

N-Phenyl-6-Methoxynaphtophenazoniumsalze:
Chloroplatinat $(C_{23}H_{17}ON_2Cl)_2PtCl_4$. *B.* Aus dem methylschwefelsauren Salz (s. u.) und H_2PtCl_6 (K., C., *A.* **322**, 75). Gelbrothe Flocken bezw. ziegelrothe Kryställchen. Löslich in englischer Schwefelsäure mit schmutzig purpurrother Farbe, die durch Wasserzusatz in Gelb übergeht. — Bromid $C_{23}H_{17}ON_2Br$. *B.* Aus dem methylschwefelsauren Salz (s. u.) und NaBr (K., C.). Goldglänzende blätterige Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Liefert beim Behandeln mit Ammoniak Rosindulin (Hptw. Bd. IV, S. 1205), beim Behandeln mit Anilin Phenylrosindulin (Hptw. Bd. IV, S. 1206). — Methylschwefelsaures Salz $C_{24}H_{20}O_5N_2S$. *B.* Auf Zusatz von überschüssigem Dimethylsulfat zu einer auf 150° abgekühlten Lösung von 1 g Rosindon (S. 708—709) in 20 ccm siedendem Nitrobenzol (K., C., *A.* **322**, 74). Orangegelbe nadelförmige Krystalle. Kaum löslich in kaltem Wasser mit goldgelber Farbe und starker grüngelber Fluorescenz. Zerfällt beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Rosindon.

N-Phenyl-3-Aethoxy-Naphtophenazoniumjodid, Isorosindonjodäthylat $C_{24}H_{19}ON_2J$ =

B. Durch mehrstündiges Erhitzen von Isorosindon (S. 709) mit 5—6 Mol.-Gew. C_2H_5J im Rohre auf 100° (O. F., Hr., *B.* **31**, 2484). — Metallisch glänzende Prismen. Löslich in verdünntem Alkohol mit brauner Farbe.

N-o-Tolyl-3-Oxy-Naphtophenazoniumchlorid $C_{23}H_{17}ON_2Cl$ =

B. Aus 18 g p-Nitrosophenol, 23 g o-Tolyl-β-Naphtylamin, 200 g Alkohol und 15 g conc. Salzsäure (O. F., Hr., *B.* **33**, 1490). — Orangerothe Blättchen (aus stark verdünnter Salzsäure). — $C_{23}H_{17}ON_2Cl.AuCl_3$. Dunkelrothe Nadeln. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Braunrothe Nadeln. — Entsprechendes Bromid $C_{23}H_{17}ON_2Br$. Grünglänzende körnige Krystalle. — Entsprechendes Nitrat $C_{23}H_{17}ON_2.NO_3$. Gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol).

Anhydrid des N-o-Tolyl-3-Oxy-Naphtophenazoniumhydroxyds, N-o-Tolylnaphtophenazon $C_{23}H_{16}ON_2$ =

B. Durch Erwärmen von in verdünntem Alkohol gelöstem N-o-Tolyl-3-Oxynaphtophenazoniumchlorid (s. o.) mit Ammoniak (O. F., Hr., *B.* **33**, 1490). — Dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 148°. Lösung in Alkohol bläulichroth, in conc. Schwefelsäure violett, beim Verdünnen gelb, in conc. Salzsäure braunroth.

Oxim $C_{23}H_{17}ON_3$ = $HO.N:C_6H_3<\overset{N}{\underset{\underset{C_7H_7}{N}}{}}>C_{10}H_6$. *B.* Durch schwaches Erwärmen des in alkoholischem Kali gelösten N-o-Tolylnaphtophenazons (s. o.) mit Hydroxylaminchlorhydrat (O. F., Hr., *B.* **33**, 1491). — $C_{23}H_{17}ON_3.HCl$. Cantharidenglänzende Prismen aus Alkohol-Aether. Lösung in Alkohol gelbroth, in conc. Schwefelsäure violett, nach Wasserzusatz grünlichgelb. — $(C_{23}H_{17}ON_3)_2HAuCl_4$. Grünglänzende Nadeln aus Wasser.

Anhydrid des N-Benzyl-3-Oxy-Naphtophenazoniumhydroxyds $C_{23}H_{16}ON_2$ =

B. Durch Erwärmen von Benzyl-β-Naphtylamin mit Nitrosophenol in Alkohol bei Gegenwart von Mineralsäuren (O. F., Hr., *B.* **31**, 2480). — Braunviolette Nädelchen (aus 50%igem Alkohol oder Benzol-Ligroïn). Schmelzp.: 210°. Lösung in Benzol fuchsinroth, in conc. Schwefelsäure blauviolett. Geht beim Erwärmen mit $POCl_3$ und PCl_5 auf 100° in 3-Chlorphenonaphtazin (S. 704) über. — Chlorhydrat, N-Benzyl-3-Oxynaphtophenazoniumchlorid $C_{23}H_{17}ON_2Cl$. Braune krystallinische Aggregate (aus 70%igem Alkohol). — Bromhydrat $C_{23}H_{17}ON_2Br$. Grünschimmernde Kryställchen (aus mässig verdünntem Alkohol). — Jodhydrat $C_{23}H_{17}ON_2J$. Grünlich schimmernde violette Kryställchen.

Anhydrid des N-β-Naphtyl-3-Oxy-Naphtophenazoniumhydroxyds $C_{26}H_{16}ON_2$ =

B. Durch Erwärmen von β-Dinaphtylamin mit Nitrosophenol in Alkohol bei Gegenwart von conc. Salzsäure (O. F., Hr., *B.* **31**, 2480). — Schwarze metallglänzende Krystalle aus Pyridin. Schwer löslich. Lösung in Pyridin oder Alkohol rothviolett, in conc. Schwefelsäure tief blauviolett. — Chlorhydrat $C_{26}H_{17}ON_2Cl$. Braunes Pulver. — Bromhydrat $C_{26}H_{17}ON_2Br$. Ockerfarbiges krystallinisches Pulver (aus HBr-haltigem Alkohol). — Jodhydrat $C_{26}H_{17}ON_2J$. Grauschwarzes, schwach grünlich schimmerndes Pulver.

***Chloroxynaphtophenazin** $C_{16}H_9ON_2Cl$ (*S. 1057*). a) *6-Chlor-5-Oxynaphtophenazin:

(*S. 1057, Z. 18 v. o.*). *Die im Hauptwerk angeführte Bildungsweise:* „Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Dichlor-β-Naphtochinon oder von Chloroxy-α-Naphtochinon mit o-Phenylendiamin (Zincke, Schmidt, *A.* **286**, 56)" *ist hier zu streichen. Vgl. S. 711 sub b.*

b) **5-Chlor-6-Oxy-α,β-Naphtophenazin, 5-Chlor-α-Naphteurhodol:**
B. Aus Chloroxynaphtochinon oder aus Dichlor-α-Naphtochinon durch Einwirkung von o-Phenylendiamin (ZINCKE, SCHMIDT, *A.* **286**, 56). — Braunrothe Nadeln. In warmer Sodalösung mit rother Farbe löslich. Salpetersäure oxydirt zu Diketonaphtophenazin (S. 712).

Anhydrid des N-Methyl-3-Chlor-6-Oxy-Naphtophenazoniumhydroxyds $C_{17}H_{11}ON_2Cl$ =
B. Aus 4-Oxynaphtochinon(1,2) (Spl. Bd. III, S. 277) und salzsaurem 5-Chlor-2-Amino-Methylanilin (S. 361) in 80%igem Alkohol, neben einem anderen Product (3-Chlor-Methylprasindon?) (K., MÜLLER, *B.* **34**, 1100). — Granatrothe goldglänzende Blätter aus Benzol. Unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol + Benzol mit orangerother Farbe und ziegelrother Fluorescenz. Lösung in conc. Schwefelsäure malvenroth, auf Zusatz von wenig Wasser orangegelb.

Anhydrid des N-Phenyl-3-Chlor-6-Oxy-Naphtophenazoniumhydroxyds, Chlorrosindon $C_{22}H_{13}ON_2Cl$ =
B. Durch Einwirkung von Alkalien oder alkalisch wirkenden Salzen (Natriumphosphat) auf Isorosindonchlorid (S. 706) (O. F., HE., *B.* **33**, 1495). — Grünlich glänzende Nädelchen (aus Wasser oder Alkohol) vom Schmelzp.: 264°; messingglänzende, bei 268° schmelzende Nadeln aus verdunstendem Benzol. Leicht löslich in Eisessig und Chloroform mit gelblich rother Farbe, schwer in Alkohol, Aether und Ligroïn. Lösung in Salzsäure gelb, in conc. Schwefelsäure violettblau, beim Verdünnen braun, dann gelb.

5-Brom-6-Oxy-α,β-Naphtophenazin, 5-Brom-α-Naphteurhodol $C_{16}H_9ON_2Br$ =
B. Durch Zufügen einer Lösung von 0,45 g Kalium in 15 ccm Alkohol zu einer Lösung von 3 g 2,3-Dibrom-α-Naphtochinon (Spl. Bd III, S. 275) und 1 g o-Phenylendiamin in 25 ccm absolutem Alkohol, Filtriren, Ansäuern und Verdünnen mit Wasser (LINDENBAUM, *B.* **34**, 1053). — Rothe Schuppen aus Phenol. Zersetzt sich von 230° ab. Sehr wenig löslich, ausser in Alkalien. Durch Kochen mit Phenol in Gegenwart von etwas conc. Schwefelsäure entsteht α-Naphteurhodol (S. 708). — $Na.C_{16}H_8ON_2Br + 2H_2O$. Goldglänzende Schüppchen. Wird von Wasser zerlegt. Lösung in conc. Schwefelsäure grün. — $Ag.C_{16}H_8ON_2Br$. Ziegelrothes krystallinisches Pulver. — Sulfat. Rothe Nädelchen (aus Alkohol + conc. Schwefelsäure). Wird von Wasser zerlegt.

5-Brom-6-Aethoxy-α,β-Naphtophenazin $C_{18}H_{13}ON_2Br = C_2H_5O.C_{10}H_4Br(N_2)C_6H_4$.
B. Durch Kochen des Natriumsalzes des 5-Brom-6-Oxy-α,β-Naphtophenazins (s. o.) mit C_2H_5J in Alkohol (LI., *B.* **34**, 1054). — Ledergelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 178°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Aether.

5-Brom-6-Acetoxy-α,β-Naphtophenazin $C_{18}H_{11}O_2N_2Br = (CH_3CO.O)C_{16}H_8N_2Br$. Gelbliche Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 221° (LI., *B.* **34**, 1054).

Anhydrid des N-p-Nitrophenyl-6-Oxy-Naphtophenazoniumhydroxyds, 13-Nitrorosindon $C_{22}H_{13}O_3N_3$ =
B. Durch Erwärmen von 4'-Nitro-2-Aminodiphenylamin (Hptw. Bd. IV, S. 556) mit Oxynaphtochinonimid (Hptw. Bd. III, S. 382) in alkoholisch-salzsaurer Lösung (KEHRMANN, RADEMACHER, FEDER, *B.* 31, 3082). — Violett braune körnige Krystalle aus Benzol.

Anhydrid der N-Methyl-3-Chlor-9-Oxy-Isonaphtophenazoniumsulfonsäure(7) $C_{17}H_{11}O_4N_2ClS$ =
B. Neben 3-Chlor-6-p-Acetaminoanilino-N-Methylnaphtophenazoniumsulfonsäure(8) (Spl. zu Bd. IV, S. 1204), durch Erwärmen von 4-p-acetaminoanilino-β-naphtochinon(6)-sulfonsaurem Kalium [erhalten aus β-Naphtochinondisulfonsäure(4,6) (Spl. Bd. III, S. 286) und p-Aminoacetanilid (S. 384)] mit salzsaurem 5-Chlor-2-Aminomethylanilin (S. 361) in Wasser (K., MÜLLER, *B.* **34**, 1100). — Braunrothes Krystallpulver. In viel Wasser mit gelblichrother Farbe löslich. Lösung in conc. Schwefelsäure schmutzigroth, auf Zusatz von Wasser gelbroth.

***Dioxy-Naphtophenazine** $C_{16}H_{10}O_2N_2$ (*S. 1057—1058*). **b) *5,6-Dioxynaphtophenazin** (*im Hptw. S. 1057, Z. 2 v. u. nach anderem Bezifferungsprincip als „3,4-Dioxynaphtophenazin" aufgeführt.*).

Gemischter Aether mit 5-Brom-6-Oxy-Naphtophenazin, 5-Brom-6'-Oxy-5',6-Dinaphtophenazinoxyd $C_{32}H_{17}O_2N_4Br$ = *B.* Durch Erhitzen von 1,1 g 5-Brom-6-Oxy-α,β-Naphtophenazin (S. 711) mit 15 ccm Nitrobenzol (Lindenbaum, *B.* **34**, 1057). — Braunviolette Nadeln aus Nitrobenzol. Schmelzp.: 300°. Unlöslich. Beim Kochen mit Natriumäthylatlösung entsteht Dinaphtophenazinfuran $C_{32}H_{16}ON_4$ (Spl. zu Bd. IV, S. 1306).

Formel I. Formel II.

***Naphtodiphenazin** (*S. 1058*) $C_{22}H_{12}N_4$ = Formel I. *B.* Aus Tetraketotetrahydronaphtalin oder seinem Dioxim (Spl. Bd. III, S. 279) durch Einwirkung von o-Phenylendiamin (Zincke, Ossenbeck, *A.* **307**, 22, 23).

***5,6-Diketo-α,β-Naphtophenazin (Naphtophenazin-β-Chinon)** (*S. 1058, Z. 19 v. u.*) $C_{16}H_8O_2N_2$ = Formel II. *B.* Durch Lösen von 5-Brom-6-Oxy-α,β-Naphtophenazin (S. 711) in der dreifachen Menge Salpetersäure (D: 1,5) (Lindenbaum, *B.* **34**, 1056).

S. 1058, Z. 16—15 v. u. statt: „4,4-Dichlor-3-Keto-1,2-Naphtophenazin" lies: „4-Chlor-3-Oxynaphtophenazin".

***Anhydride von N-Phenyl-Dioxy-Naphtophenazoniumhydroxyden, Oxyrosindone** $C_{22}H_{14}O_2N_2$ (*S. 1058 bis 1059*). c) ***symm. Oxyrosindon, Naphtosafranol:** (*S. 1058, Z. 1 v. u.*). *B.* Beim Erhitzen von Dimethylnaphtosafranin (Spl. zu Bd. IV, S. 1296) mit Salzsäure in Eisessiglösung auf 160—170°, oder mit alkoholischer Kalilauge auf 140—150° (O. Fischer, Hepp, *C.* **1902** II, 804). Durch andauerndes Kochen von Naphtophenosafranin (Hptw. Bd. IV, S. 1196) mit alkoholischer Kalilauge (O. F., *B.* **31**, 2484). Durch Erhitzen von Isorosindon (S. 709) mit stark conc. alkoholischer Kalilauge (O. F., H., *B.* **29**, 2956, **31**, 2484). Neben Isorosindon beim Kochen von Isorosindonoxim (S. 709) mit alkoholischem Kali (O. F., H., *B.* **33**, 1490). Beim mehrstündigen Erhitzen von Methoxyrosindon (s. u.) mit 5—7 Thln. conc. Salzsäure auf 170° (O. F., H., S. Meyer, *B.* **31**, 307).

***Methyläther, Methoxyrosindon, Naphtosafranolmethyläther** $C_{23}H_{16}O_2N_2$ (*S. 1059*) 1) ***N-Phenyl-3-Methoxynaphtophenazon(6), 3-Methoxyrosindon(6):** (*S. 1059, Z. 4 v. o.*). *B.* Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge oder Natronlauge auf Isorosindonjodmethylat (Hptw. Bd. IV, S. 1056) (O. F., H., *B.* **31**, 2482). — Broncеglänzende Blättchen aus Benzol-Alkohol. Schmelzp.: 265°. Unzersetzt flüchtig (O. F., H., *B.* **36**, 1813 Anm.).

2) **Isomerer Methyläther.** *B.* Durch Methyliren von Naphtosafranol (s. o.) (O. F., H., *B.* 31, 2482). Aus Isorosindonjodmethylat (Hptw. Bd. IV, S. 1056) und methylalkoholischer Natronlauge (O. F., H.). Durch etwa zehnmaliges Umkrystallisiren der niedriger schmelzenden Modification (s. o.) aus Pyridin (O. F., H.). — Hochrothe Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 308°. Löslich mit orangerother Farbe in viel siedendem Alkohol oder Benzol, leicht löslich in siedendem Pyridin und Anisol. Lösung in conc. Schwefelsäure rothviolett, nach Wasserzusatz braun, dann gelb.

Aethyläther $C_{24}H_{18}O_2N_2 = C_{22}H_{13}N_2O_2(C_2H_5)$. *I. Modification. B.* Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Isorosindonjodäthylat (S. 710) (O. F., H., *B.* **31**, 2483). — Bronceglänzende Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 265°.

II. Modification. B: Durch Aethyliren von Naphtosafranol (s. o.) (O. F., H., *B.* **31**, 2483). Aus Isorosindonjodäthylat (S. 710) und methylalkoholischer Natronlauge (O. F., H.). Durch öfteres Umkrystallisiren der I. Modification (s. o.) aus Pyridin (O. F., H.). — Hochrothe Nadeln. Schmelzp.: 269°.

e) *Die im Hptw. Bd. IV, S. 1059, Z. 20 v. u. als* 5'-Oxyrosindon(4') (s. Formel I) *aufgeführte Verbindung ist als identisch mit dem im Hptw. Bd. IV, S. 1058, Z. 1 v. u. und im Spl. Bd. IV, S. 712, sub c) aufgeführten* Oxyrosindon (s. Formel II) *erkannt. Der Artikel ist daher zu streichen. Ebenso derjenige über den* **Methyläther** (*S. 1059, Z. 14—12 v. u.*). Vgl. O. F., H., *B.* **31**, 2484.

Formel I. Formel II.

f) 5-Oxyrosindon(6)(?):
B. Durch Condensation von β-Naphtochinonsulfonsäure(4) (Spl. Bd. III, S. 286) mit Phenyl-o-Phenylendiamin (S. 362), neben den Anhydriden der Phenylnaphtophenazoniumsulfonsäure(6) und der Phenylisonaphtophenazoniumsulfonsäure(9) (S. 707) (Kehrmann, Locher, *B.* **31**, 2436). — Schwarzviolette Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 212°. Leicht löslich in Eisessig.

N-Phenyl-6-Aethylthio-Naphtophenazoniumchlorid $C_{24}H_{19}N_2ClS$ =
B. Das $HgCl_2$-Doppelsalz entsteht aus (2 Mol.) Rosindonchlorid (S. 706) und (1 Mol.) Aethylmercaptanquecksilber in Alkohol (O. Fischer, Hepp, *B.* **33**, 1493). — $C_{24}H_{19}N_2ClS.HgCl_2$. Braune messingglänzende Nadeln aus Alkohol.

N-Phenyl-6-Phenylsulfon-Naphtophenazoniumhydroxyd $C_{28}H_{20}O_3N_2S = C_6H_5.SO_2.C_{10}H_5<\overset{N}{N(C_6H_5)(OH)}>C_6H_4$. *B.* Durch Einwirkung von Benzolsulfinsäure auf Phenylnaphtophenazoniumsulfonsäure(6)-Anhydrid (S. 707) in 75%iger Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat (Kehrmann, Locher, *B.* **31**, 2434). — Rothbraune harte Krystalle (aus Alkohol + Benzol). Schmelzp.: 287°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in Alkohol und Aether, gut löslich in Benzol und Eisessig mit rosenrother Farbe, in englischer Schwefelsäure mit grüner, nach Wasserzusatz hellrother Farbe löslich.

N-Phenyl-Naphtophenazinthion(6), Thiorosindon $C_{22}H_{14}N_2S$ =
B. Aus Rosindonchlorid (S. 706) und KSH in Alkohol (O. F., H., *B.* **33**, 1492). — Dunkelblaue Blättchen aus Pyridin. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, leichter in heissem Pyridin mit tief blauer Farbe. Lösung in conc. Schwefelsäure grün, beim Verdünnen schmutzig blau, dann braun, schliesslich gelb. Lösung in conc. Salzsäure braun, in verdünnter gelb bis grün. Wird durch Erhitzen mit conc. Salzsäure nur wenig zersetzt. Die harzige Masse giebt mit Ammoniak Rosindulin, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich Rosindon (S. 708—709).

4) ***Lin. Naphtophenazin, β,β-Naphtophenazin*** *B.* Aus der entsprechenden Dihydroverbindung (S. 697) durch Oxydation mit Kaliumdichromat in Eisessig (Hinsberg, *A.* **319**, 261). — Rothe Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 233° (Dunkelfärbung). Leicht löslich in Chloroform, Benzol und heissem Eisessig, schwer in Alkohol, löslich in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Wird in Eisessiglösung durch salzsaures Zinnchlorür und ebenso durch alkoholisches Schwefelammon in das Dihydroazin umgewandelt. Auf Zusatz von Benzolsulfinsäure zur Eisessiglösung entsteht ein intensiv gelb gefärbtes Sulfon. Durch conc. Salzsäure wird das Azin unter Bildung chlorirter und hydrirter Producte verändert. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht Anilinonaphtophenazin.

5) ***Base*** $C_6H_4<\overset{CH}{\underset{N}{:}}>C:C<\overset{CH}{\underset{N}{:}}>C_6H_4$. **Indigblau** $C_{16}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4<\overset{CO}{NH}>C:C<\overset{CO}{NH}>C_6H_4$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1618 ff. u. Spl. Bd. II, S. 945 ff.*

Bismethylendioxyindigo $\left[CH_2<\overset{O}{O}>C_6H_2<\overset{CO}{NH}>C=\right]_2$, *s. Hptw. Bd. II, S. 1946, Z. 7 v. u.*

6) ***Base*** $C_6H_4<\overset{CH}{\underset{N}{\cdot}}>C:C<\overset{CH}{\underset{C_6H_4}{}}>N$. **Indirubin** $C_{16}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4<\overset{CO}{\underset{NH}{}}>C:C<\overset{CO}{\underset{C_6H_4}{}}>NH$ *s. Spl. Bd. II, S. 947.*

N-Aethylderivat, Aethylpseudoisatin-β-Indogenid $C_{18}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4<\overset{CO}{\underset{NH}{}}>C:C<\overset{CO}{\underset{C_6H_4}{}}>N.C_2H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1615.*

7) ***Base*** $C_6H_4<\overset{C}{\underset{CH}{}}>N\ \ N<\overset{C}{\underset{HC}{}}>C_6H_4$. **Bis-m-Indolon** $C_{16}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4<\overset{C}{\underset{C(OH)}{}}>N\ \ N<\overset{C}{\underset{C(OH)}{}}>C_6H_4$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1625—1626.*

Formel I. Formel II.

NH N(CH$_3$)$_2$Cl

Naphtophenoxazim $C_{16}H_{10}ON_2$ = Formel I. **Chlormethylat des N-Methylderivats, Meldolablau** $C_{18}H_{15}ON_2Cl$ = Formel II *s. Hptw. Bd. II, S. 886 u. Spl. Bd. II, S. 527.*

Formel III. Formel IV.

O NH$_2$ NH$_2$ O

Verbindungen* $C_{16}H_{10}O_2N_2$ (*S. 1060—1061*). b) *3-Amino-Phenonaphtoxazon (*S. 1060*) siehe Formel III. **N-Dimethyl- und N-Diäthylderivat *s. Hptw. Bd. IV, S. 1061.*

c) *5-Amino-Phenonaphtoxazon (*S. 1060, Z. 9 v. u.*) s. Formel IV. *B.* Durch kurzes Erwärmen der Acetylverbindung (s. u.) mit 50%iger Schwefelsäure (KEHRMANN, BARCHE, *B.* **33**, 3069).

N-Acetylderivat $C_{18}H_{12}O_3N_2 = C_{16}H_9O_2N_2(CO.CH_3)$. *B.* Durch Erwärmen von 5.9 g 3-Acetamino-2-Oxy-1,4-Naphtochinon mit 4.7 g o-Aminophenol in 50 ccm 80%iger Essigsäure (K., B., *B.* **33**, 3068). — Orangegelbe Nädelchen aus Eisessig. Zersetzt sich bei 310°. Unlöslich in Wasser, löslich in viel Alkohol mit orangegelber Farbe und schwacher grünlicher Fluorescenz.

2-Nitro-5-Amino-Phenonaphtoxazon $C_{16}H_9O_4N_3 = C_{16}H_7(NO_2)(NH_2)O_2N$. *B.* Durch kurzes Erwärmen der Acetylverbindung (s. u.) mit 50%iger Schwefelsäure (K., B., *B.* **33**, 3070). — Schwarze Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 288°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, gut löslich in siedendem Eisessig mit bordeauxrother Farbe.

2-Nitro-5-Acetamino-Phenonaphtoxazon $C_{18}H_{11}O_5N_3 = C_{16}H_7(NO_2)(NH.CO.CH_3)O_2N$. *B.* Durch Erwärmen von 3-Acetamino-2-Oxy-1,4-Naphtochinon mit 2-Amino-4-Nitrophenol (K., B., *B.* **33**, 3069). — Hellrothbraune Nädelchen aus Eisessig. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, gut löslich in Benzol mit orangegelber Farbe.

Formel I. Formel II.

HO NH HO N(CH$_3$)$_2$Cl

d) *9-Oxynaphtophenoxazim(3) (*S. 1060, Z. 4 v. u.*) s. Formel I. ***Chlormethylat des N-Methylderivats, Muscarin** (*S. 1060*) $C_{18}H_{15}O_2N_2Cl$ = Formel II. Ueber Darstellung grüner und blaugrauer Farbstoffe durch Erhitzen von Muscarin mit Anilin vgl.: DURAND, HUGUENIN & Co., D.R.P. 79122; *Frdl.* **IV**, 493.

f) 6-Amino-Naphtophenoxazon(3):
N-Phenylderivat, Anilino-Naphtophenoxazon $C_{22}H_{14}O_2N_2 = (O:)C_6H_3<\overset{N}{\underset{O}{}}>C_{10}H_4(NH.C_6H_5)$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen einer alkoholischen Naphtophenoxazonlösung mit 4 Thln. Anilin und 2 Thln. Anilinchlorhydrat bis die Flüssigkeit tief dunkelroth geworden ist (O. FISCHER, HEPP, *B.* **36**, 1809). — Grüne Prismen (aus Pyridin + heissem Wasser). Schmilzt oberhalb 300°. Leicht löslich in heissem Pyridin, ziemlich in Aceton und Chloroform, schwer in Alkohol mit rother Farbe und grünem Ablauf, fast unlöslich in Aether und Benzol. Lösung in conc. Schwefelsäure blau, nach Zusatz von Wasser violett; die alkoholische und Eisessig-Lösung der Salze ist blauviolett.

NH$_2$ O

Naphtophenthiazim $C_{16}H_{10}N_2S$. a) 3-Amino-β-Naphtophenazthioniumanhydrid: **3-Anilino-β-Naphtophenazthioniumanhydrid** $C_{22}H_{14}N_2S$. $C_{10}H_6<{S \atop N}>C_6H_3.N.C_6H_5$. *B.* Analog der 6-Anilino-α-Verbindung (s. u.) (KEHRMANN, MISSLIN, *A.* **322**, 47). — Violettbraune Blättchen (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 175°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig mit rothvioletter Farbe. Verdünnte kochende Mineralsäuren lösen mit blaugrüner Farbe unter Bildung einsäuriger Salze, die durch Wasser partiell dissociirt werden. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist schmutzigviolett; sie wird auf Zusatz von viel Wasser grün unter Bildung des Azthioniumsulfats.

b) 6-Amino-α-Naphtophenazthioniumanhydrid: **6-Anilino-α-Naphtophenazthioniumanhydrid** $C_{22}H_{14}N_2S$ = $C_6H_5.N=C_{10}H_5<{N \atop S}>C_6H_4$. *B.* Aus Thiophenyl-$\alpha$-naphtylamin durch Oxydation mittels $FeCl_3$ in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Anilinchlorhydrat (KEHRMANN, GRESSLY, MISSLIN, *A.* **322**, 45). — Messingglänzende braunrothe Blättchen (aus Alkohol + Benzol). Schmelzp.: 179°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heisser verdünnter Salzsäure unter Bildung des entsprechenden Chlorids. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist schwarzbraun und wird auf Wasserzusatz weinroth.

2. *Basen $C_{17}H_{12}N_2$ (*S. 1061—1064*).

1) ****Benzenyl-1,2-Naphtylendiamin, μ-Phenyl-α,β-Naphtimidazol*** $C_{10}H_6<{NH \atop N}>C.C_6H_5$ (*S. 1061—1062*). *B.* Durch 7-stdg. Erhitzen von 30 g salzsaurem α,β-Naphtylendiamin mit 37 g Natriumbenzoat und 16 g Benzoësäure auf 160° (O. FISCHER, REINDL, FEZER, *B.* **34**, 935). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 217°. — $(C_{17}H_{12}N_2.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln aus Wasser. Schwer löslich. — $C_{17}H_{12}N_2.HAuCl_4$. Rothbraune Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 207°. — Benzoat $C_{17}H_{12}N_2.C_7H_6O_2$. Warzenförmige Krystalle aus Alkohol.

*S. 1061, Z. 7 v. u. hinter Fischer schalte ein: „B. **25**, 2829".*
S. 1062, Z. 17 v. o. statt: „$C_{23}H_{16}N_2O_2$" lies: „$C_{23}H_{18}N_2O_2$".
S. 1062, Z. 18 v. o. statt: „1,2-Naphtylendiamin" lies: „Phenyl-1,2-Naphtylendiamin".
S. 1062, Z. 28 v. o. statt: „196°" lies: „197°".
S. 1062, Z. 29 v. o. statt: „$C_{19}H_{14}N_2O_2$" lies: „$C_{19}H_{16}N_2O$".

2) *α,β-***Tolunaphtazin*** $CH_3.C_6H_3<{N \atop N}>C_{10}H_6$ (*S. 1062*). *Die im Hauptwerk an dieser Stelle beschriebene Substanz ist als ein Gemisch der beiden, im Hptw. Bd. IV, S. 1063 sub Nr. 3 u. 4* (vgl. unten) *behandelten Tolunaphtazine anzusehen.* (Vgl. WITT, *B.* **20**, 580).

Hydroxylderivate der Tolunaphtazine *s. Hptw. Bd. IV, S. 1063—1064 und Spl. Bd. IV, S. 716—718.*

3) ****3-Methyl-α,β-Naphtophenazin*** (*S. 1063, Z. 1. v. o.*) s. Formel I. Zur Constitution vgl. WITT, *B.* **20**, 580.

4) ****2-Methyl-α,β-Naphtophenazin*** (*S. 1063, Z. 8 v. o.*) s. Formel II. Zur Constitution vgl. WITT, *B.* **20**, 580.

Formel I. Formel II.

2-Methyl-3-Chlor-N-Phenylnaphtophenazoniumhydroxyd $C_{23}H_{17}ON_2Cl$ = *B.* Das Chlorid (s. u.) entsteht durch Erhitzen von 2-Methylisorosindon (S. 717) mit $POCl_3$ + PCl_5 (O. FISCHER, BRUHN, *B.* **34**, 942). — Chlorid $C_{23}H_{16}N_2Cl_2$. Rothgelbe Nadeln aus Alkohol-Aether; braunrothe Nadeln aus Wasser + Kochsalz. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol mit goldgelber Farbe. — $(C_{23}H_{16}N_2Cl_2)_2PtCl_4$. Gelbrothe Nadelbüschel (aus stark verdünnter Salzsäure). — $C_{23}H_{16}N_2Cl_2.AuCl_3$. Orangefarbene Nadeln. Schwer löslich. — Bromid

$C_{18}H_{16}N_2Cl.Br$. Braunrothe Spiesse oder flache Tafeln. Ziemlich sch
$C_{18}H_{16}N_2Cl.NO_3$. Grünglänzende braune Tafeln.

6) ***m-Tolunaphtazin*** $CH_3.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}>C_{10}H_6$. *B.* Durch Erhitze
amin mit 10 g m-Nitrotoluol und 50 g trockenem Aetznatron auf
wendung nur grob gepulverten oder nicht völlig trockenen Aetznatr
Aus, *B.* **34**, 2449). — Gelbe Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 208
unter 13 mm Druck bei ca. 240° fast unzersetzt.

7) ***Base*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 —}{CH:N}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{CH}>N$. Carbindirubin $C_{17}H$
$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO —}{CO.NH}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{CO}>NH$. *B.* Durch Erhitzen gleicher M
styril und Isatin auf 210° (GABRIEL, COLMAN, *B.* **35**, 2425). — Rothb
Anilin. Schmelzp.: 297—299°. Sehr wenig löslich, ausser in Anilin

8) ***2'-Amino-1,2-Naphtacridin:***
B. Aus der Acetylverbindung (s. u.) durch Verseifung (ULLMANN, D.R.P. 123260; *C.* **1901** II, 568). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 238°.

Acetylderivat $C_{19}H_{14}ON_2 = C_{17}H_{11}N_2(CO.CH_3)$. *B.* Aus Anhydroformaldehyd-Acet-p-phenylendiamin und β-Naphtol (U., D.R.P. 118439, 123260; *C.* **1901** I, 654; II, 568). — Gelbliche N
Schmelzp.: 255°.

9) ***3'-Amino-1,2-Naphtacridin:***
3'-Dimethylamino-1,2-Naphtacridin $C_{19}H_{16}N_2$ =
$C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N}>C_6H_3.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Tetramethyltetraaminodiphenylmethan und β-Naphtol bei 180—200°, neben dem entsprechenden Hydroacridin (S. 699), das durch $FeCl_3$ oxydirt wird (ULLMANN, MARIC, *B.* **34**, 4318). Aus der Anhydroformaldehydverbindung des m-Aminodimethylanilins und β-Naphtol (ebenfalls neben
Hydroacridin) bei 200° (U., M.). Aus Dioxydinaphtylmethan und m-
bei 110—200° (U., M.). Aus m-Aminodimethylanilin, β-Naphtol und
150—200° (U., M.). — Orangefarbene Nadeln oder quadratische Taf
Ligroïn). Schmelzp.: 185,5° (corr.). Löslich in Alkohol, Aether, Benzol u
säure mit gelber bis orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz, in Eise
Liefert mit Dimethylsulfat eine Acridiniumverbindung (s. u.). — $C_{19}H$
rothbraune Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{19}H_{16}N_2.H$
Leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in kaltem Wasser. —
Dunkelrothes Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat
Rothe Blättchen aus Anilin. Unlöslich in Alkohol, Aether und Benz

3'-Dimethylamino-10-Methyl-1,2-Naphtacridiniumchlorid C
$C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH —}{N(CH_3)(Cl)}>C_6H_3.N(CH_3)_2$. *B.* Aus 3'-Dimethylaminonaph
Dimethylsulfat in Xylol; man setzt das Sulfat mit NaCl um (U., M
Rothe Nadeln aus Alkohol. Löslich in Wasser und Alkohol mit rothe
Fluorescenz. Die bitter schmeckende wässerige Lösung wird durch
nicht verändert. Leicht löslich in conc. Schwefelsäure mit gelber
Fluorescenz. — Entsprechendes Dichromat $(C_{20}H_{19}N_2)_2Cr_2O_7$. Ro
lich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Eisessig.

10) ***Benzenyl-1,8-Diaminonaphtalin*** $C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N}>C.C_6H_5$.
tion von 8-Nitro-1-Benzaminonaphtalin (NÖLTING, *Ch. Z.* **20**, 5). — C
Seide und tannirte Baumwolle gelb.

****Verbindungen***
$C_{17}H_{12}ON_2$ (*S. 1063—1064*).
a) *2-Methyl-6-Oxy-α,β-Naphtophenazin (*S. 1063*) s. Formel I. Anhydrid des N-Phenyl-2-Methyl-3-Chlor-6-Oxynaphtophen-

Formel I.

N
N
CH_3
OH

F
O

roxyds, 2-Methyl-3-Chlorrosindon $C_{23}H_{15}ON_2Cl$ = Formel II auf S. 716. ochen von 2-Methyl-3-Chlor-N-Phenylnaphtophenazoniumchlorid (S. 715) mit triumacetatlösung (O. Fischer, Bruhn, *B.* 34, 945). — Gelbbraune Nädelchen die sich durch wiederholtes Umkrystallisiren, sowie durch Erhitzen für sich in Blättchen umwandeln. Sublimirt gegen 300° theilweise unzersetzt. Leicht loroform, schwer in Ligroïn und Aether. Lösung in conc. Schwefelsäure roth und blau).

Z. 16 v. u. Die Structurformel muss lauten: $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.C=N}{OH:C.NH}>C_6H_2.CH_3$.

Z. 11 v. u. Die Structurformel muss lauten: $CH_3.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N.C:C(OH)}{N.C\quad CH}>C_6H_4$.

Z. 11 v. u. statt: „$C_{17}H_{13}N_3O$" *lies:* „$C_{17}H_{17}N_3O$".

Z. 3 v. o. statt: „$CH_3.C_6H_4.NH_2$" *lies:* „$C_6H_5.NH_2$".

thyl-3-Oxy-phenazin (s. **Methyl-3-Oxy-Naphtophen-roxyd** = Formel II. *B.* (s. u.) entsteht kung von Salz-e gekühlte Lö-Nitrosokresol(3) S. 431) und Phenyl-β-Naphtylamin (Spl. Bd. II, S. 383) in wenig Alkohol v. Cammerlocher, *B.* 34, 947). — **Chlorid** $C_{23}H_{17}ON_2Cl$. Braungelbe de Prismen (aus wenig Alkohol + Aether + Salzsäure). — $(C_{23}H_{17}ON_2Cl)_2$ berrothe Prismen (aus angesäuertem Alkohol). — **Nitrat** $C_{23}H_{17}ON_2.NO_3$. de Prismen (aus verdünntem Alkohol).

Formel I. Formel II.

lisorosindon $C_{23}H_{16}ON_2$ = Einwirkung von Alkalien auf 1-Methyl-nylnaphtophenazoniumsalze (s. o.) (O. F., 947). — Goldbronceglänzende Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich mit fuchsin- in Alkohol, Benzol und Chloroform. nc. Schwefelsäure rothviolett, auf Wasser-, dann rothgelb.

yl-3-Oxy-α,β-nazin (s. For-**ethyl-3-Oxy-Naphtophen-roxyd** = Formel II. *B.* (s. u.) entsteht okresol(2) und aphtylamin in els conc. Salzsäure (O. Fischer, Bruhn, *B.* 34, 941). — **Chlorid** $C_{23}H_{17}ON_2Cl$. deln (aus salzsäurehaltigem, sehr verdünnten Alkohol). — $(C_{23}H_{17}ON_2Cl)_2PtCl_4$. Nadeln. — $(C_{23}H_{16}ON_2)_2HAuCl_4$. Granatrothe Prismen (aus verdünnter Salz-**trat** $C_{23}H_{17}ON_2.NO_3$. Goldgelbe Spiesse aus Alkohol.

Formel I. Formel II.

yl-3-Methoxy-N-Phenylnaphtophenazoniumhydroxyd $C_{24}H_{20}O_2N_2$ = $H_5)(OH)>C_6H_2(O.CH_3).CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht durch mehrstündiges 2-Methylisorosindon (s. u.) mit CH_3J auf 100° (O. F., B., *B.* 34, 945). — **Jodid** Grünschimmernde Nadeln aus Alkohol. Lösung in absolutem Alkohol s verdünntem Alkohol hellroth mit grüner

lisorosindon $C_{23}H_{16}ON_2$ = Zufügen von Ammoniak zu einer alkoho-ng des 2-Methyl-3-Oxy-N-Phenylnaphto-chlorids (s. o.) (O. F., B., *B.* 34, 941). — metallisch glänzende Nadeln (aus 70%igem

Alkohol). Schmelzp.: 258°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol mit fuchsinrother Farbe, schwer in Aether, fast unlöslich in Wasser. Lösung in conc. Schwefelsäure dichroïtisch (roth und violett), beim Verdünnen gelb.

f) 2- oder 3-Methyl-10-Oxy-*α,β*-Naphtophenazin: **2- oder 3-Methyl-10-Oxy-*α,β*-Naphtophenazindisulfonsäure(5,8)** $C_{17}H_{12}O_7N_2S_2 = (HO_3S)_2(HO)C_{10}H_3(N_2)C_6H_3.CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 8-Oxy-1,2-Naphtochinondisulfonsäure(3,6) mit o-Toluylendiamin (Hantower, Täuber, *B.* **31**, 2158). — $Na_2.C_{17}H_{10}O_7N_2S_2$. Krystallinische Masse (aus verdünntem Alkohol). Die gelbe wässerige Lösung wird durch Zusatz von HCl allmählich kirschroth. Die blauviolette Lösung in conc. Schwefelsäure färbt sich auf Wasserzusatz kirschroth, dann gelb.

* ***Verbindungen*** $C_{17}H_{12}O_2N_2$ (*S. 1064*).

S. 1064, Z. 5 v. o. Die Structurformel muss lauten: $CH_3.C_6H_3<\begin{smallmatrix}N:C.C_6H_4O\\N:C.C_6H_4O\end{smallmatrix}$

b) 2-Methyl-3,6-Dioxy-*α,β*-Naphtophenazin = Formel I. **2-Methyl-3-Methoxyrosindon** $C_{24}H_{18}O_2N_2$ = Formel II. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf 2-Methyl-3-Methoxy-N-Phenylnaphtophenazoniumjodid (S. 717) (O. Fischer, Bruhn, *B.* **34**, 946). — Braunrothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 287—288°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether. Lösung in conc. Schwefelsäure dichroïtisch (rothviolett und kirschroth), nach Wasserzusatz gelb.

Formel I. Formel II.

3. *Basen $C_{18}H_{14}N_2$ (*S. 1064*).

S. 1064, Z. 17 v. u. Die Structurformel muss lauten: $-N(C_6H_5).OH$, CH, N, $C.C_6H_5$

3) ***2'-Methyl-3'-Amino-1,2-Naphtacridin:*** *B.* Aus 2 Thln. 2,2'-Dioxy-1,1'-Dinaphtylmethan (Spl. Bd. II, S. 610), 1 Thl. m-Toluylendiamin (S. 397) und 1 Thl. m-Toluylendiamin-Chlorhydrat bei 160—200°, neben der Dihydroverbindung (S. 700) (Ullmann, Naef, *B.* **33**, 912; D.R.P. 104748; *C.* **1899** II, 1008). Durch Erhitzen von Tetraaminoditolyl-methan (aus m-Toluylendiamin und Formaldehyd) mit *β*-Naphtol und Oxydiren der entstehenden Leukoverbindung (U., D.R.P. 104667; *C.* **1899** II, 1007). Aus den Condensationsproducten, welche aus m-Toluylendiamin und Formaldehyd in alkalisch-alkoholischer oder in neutraler Lösung entstehen, durch Erhitzen mit *β*-Naphtol und darauffolgende Oxydation (U., D.R.P. 130721, 130943; *C.* **1902** I, 1139, 1184). Durch Eintragen von 1 g Oxymethylen (Spl. Bd. I, S. 467) in eine auf 150° erhitzte Mischung von je 5 g *β*-Naphtol und m-Toluylendiamin (U., N.). Durch Oxydation salzsaurer Lösungen der Dihydroverbindung mit Luft oder $FeCl_3$ (U., N.). — Gelbe Nadeln oder dicke, braungelbe, xylolhaltige Krystalle aus Xylol. Schmelzp.: 244° (corr.). Leicht löslich in heissem Alkohol mit orangegelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz, sehr wenig in Aether und Toluol mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz. Die Lösungen in Eisessig und conc. Schwefelsäure sind gelborange bezw. gelbgrün gefärbt und fluoresciren grün. Die rothgefärbten Salze mit Mineralsäuren sind in Wasser leicht löslich und färben tannirte Baumwolle orangegelb. Alkylirung: Act. Ges. f. Anilinf., D.R.P. 117065; *C.* **1901** I, 211. — $C_{18}H_{14}N_2.HCl$. Rothe Nadeln. Leicht löslich in Wasser mit orangegelber Farbe. Die orangerothe Lösung in heissem Alkohol fluorescirt intensiv grün.

2',10-Dimethyl-3'-Amino-1,2-Naphtacridinium-Salze $C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}CH\\N(CH_3)Ac\end{smallmatrix}>C_6H_2<\begin{smallmatrix}CH_3\\NH_2\end{smallmatrix}$.

— Nitrat $C_{19}H_{17}N_2 \cdot NO_3$. *B.* Durch Verseifen des 2′,10-Dimethyl-3′-Acetaminonaphtacridinium-Methylsulfats (s. u.) mit Salzsäure und Fällen der neutralisirten Lösung mit Salpeter oder durch Einwirkung von Dimethylsulfat (Hptw. Bd. I, S. 331) auf in heissem Nitrobenzol gelöstes 2′-Methyl-3′-Aminonaphtacridin und Umsetzen des N-Methylsulfats (rothe Nadeln) mit Salpeter (U., N., *B.* **33**, 2473). — Rothe krystallinische Flocken aus Alkohol. Schmelzp.: 286—290° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser mit orangegelber Farbe und schwachgelber Fluorescenz. Die gelbrothe Lösung in viel Alkohol fluorescirt gelbgrün. Lösung in conc. Schwefelsäure gelb mit grüner Fluorescenz, nach dem Verdünnen mit Wasser orangefarben. Ammoniak sowie Soda verändern die wässerige Lösung nicht. — Dichromat $(C_{19}H_{17}N_2)_2Cr_2O_7$. Rother krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser (U., N., *B.* **33**, 2475).

2′-Methyl-10-Aethyl-3′-Amino-1,2-Naphtacridiniumbromid $C_{20}H_{19}N_2Br$ = $C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N(C_2H_5)(Br)}>C_6H_2(CH_3)(NH_2)$ *B.* Aus der Acetylverbindung (s. u.) durch Verseifen mit verdünnten Mineralsäuren (U., N., *B.* **33**, 2475; U., D.R.P. 118439; *C.* **1901** I, 654). — Rothe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 298°. Leicht löslich in Wasser mit orangerother Farbe. Durch NaOH (nicht durch NH_3 oder Alkalicarbonat) wird die rothe Farbbase ausgefällt (leicht löslich in Aether mit rother Farbe und grüner Fluorescenz).

2′-Methyl-3′-Acetamino-1,2-Naphtacridin $C_{20}H_{16}ON_2$ = $C_{17}H_9(CH_3).NH.CO.CH_3$. Prismen aus Nitrobenzol. Schmelzp.: 320—321° (corr.) (unter Bräunung). Die gelben Lösungen in conc. Schwefelsäure und Eisessig fluoresciren grün (Ullmann, Naef, *B.* **33**, 918).

2′,10-Dimethyl-3′-Acetaminonaphtacridinium-Salze $C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N(H_3C)(Ac)}>C_6H_2(CH_3)(NH.CO.CH_3)$. — Jodid $C_{21}H_{19}ON_2J$. *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von 1,5 g 2′-Methyl-3′-Acetaminonaphtacridin (s. o.) und 2 ccm CH_3J in 15 ccm Chloroform auf 140—150° (U., N., *B.* **33**, 2472). Nadeln aus Wasser. Schwer löslich in Alkohol. — Methylsulfat $C_{21}H_{19}ON_2.O.SO_3CH_3$. *B.* Man fügt 1 g Dimethylsulfat (Hptw. Bd. I, S. 331) zu einer 160° warmen Lösung von 2 g 2′-Methyl-3′-Acetaminonaphtacridin in 20 ccm Nitrobenzol (U., N., *B.* **33**, 2472). Citronengelbe Nadeln (aus viel Alkohol). Leicht löslich in Wasser. Die gelben Lösungen in Alkohol und conc. Schwefelsäure fluoresciren grün.

2′-Methyl-10-Aethyl-3′-Acetamino-1,2-Naphtacridiniumsalze $C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N(C_2H_5)(Ac)}>C_6H_2(CH_3)(NH.CO.CH_3)$. — Bromid $C_{22}H_{21}ON_2Br$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 265—269° (U., N., *B.* **33**, 2475; D.R.P. 118439; *C.* **1901** I, 654). Sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in Wasser. Die durch Natron ausgefällte rothe Farbbase ist schwer löslich in Aether mit rothvioletter Farbe. — p-Toluolsulfonsaures Salz $C_{22}H_{21}ON_2.O.SO_2.C_7H_7$. *B.* Aus Methyl-Acetaminonaphtacridin (s. o.) und p-Toluolsulfonsäureäthylester (U., Wenner, *A.* **327**, 122). — Gelbe Blättchen. Schwer löslich in Alkohol.

4) ***Base*** $CH_3.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N}>C_6H_3.CH_3$. **Dimethylindigo** $C_{18}H_{14}O_2N_2$ *s. Spl. Bd. II, S. 960, 961 (vgl. Berichtigung im Spl. Bd. II, S. 1251).*

5) ***Base*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH:N}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{N:CH}>C_6H_4$. **Carbindigo** $C_{18}H_{10}O_4N_2$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO.NH}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH.CO}>C_6H_4$. *B.* Durch Oxydation von 4-Oxyisocarbostyril in alkalischer Lösung mittels des Luftsauerstoffs oder, besser, in heisser 20%iger Salzsäure mit Eisenchlorid oder Wasserstoffsuperoxyd (Gabriel, Colman, *B.* **33**, 996; **35**, 2426). Durch Eindampfen einer ammoniakalischen Lösung des 2,4 Dioxyisocarbostyrils (G., *B.* **36**, 579). In geringer Menge durch Erhitzen von 4-Oxyisocarbostyril mit Phtalonimid auf 210° (G., C., *B.* **35**, 2425). Durch Oxydation der Verbindung $C_{18}H_{12}O_3N_2$ (S. 720) mit H_2O_2 (G., C.). — Rubinrothe Nadeln (aus 100 Thln. siedendem Nitrobenzol), die oberhalb 400° schmelzen, aber schon vorher partiell in glitzernden rothen Blättern sublimiren. Sehr wenig löslich in organischen Solventien. Aus der orangerothen Lösung in verdünnter Kalilauge durch Salmiak in braunvioletten Flocken fällbar. Durch Schwefelammonium zur Leukoverbindung (s. S. 700) reducirbar. Bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure entsteht Phtalonimid. Wird in heisser alkalischer Lösung von Luftsauerstoff unter Bildung von NH_3 und Phtalsäure zersetzt. Durch Reduction mit HJ + rothem Phosphor bei 170° entsteht eine Verbindung $C_{18}H_{12}O_3N_2$ (S. 720).

Verbindung $C_{17}H_{12}O_2N_2$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 6 g Carbindigo (s. o.) mit 3 g rothem Phosphor und 40 ccm Jodwasserstoffsäure auf 170°. Lösen des Products in Kalilauge und Eintragen des gelben oder braunen Krystallbreis in ein auf 140° erwärmtes Gemisch gleicher Volume Wasser und Vitriolöl (O., C., *B.* **35**, 2427). — Gelbliche, nach dem Trocknen zimmt- bis erdbeerfarbene Nadeln, die sich oberhalb 300° dunkelroth färben und bei 390—395° schmelzen. Wird von H_2O_2 zu Carbindigo oxydirt.

3a. 3,6-Diamino-9-Phenylxanthen $C_{19}H_{16}ON_2 = C_6H_5.CH<{C_6H_3(NH_2)\atop C_6H_3(NH_2)}>O$.

Derivate s. *Spl. Bd. III, S. 568—569.*

S. 1065, Z. 24 v. o. die Structurformel muss lauten: $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{(CH_3)_2CH}>C_6H_3.C.N.CH$ / $C_6H_4.C.N.C.CH_3$.

*Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-22}N_2$ (*S. 1065—1066*).

1. *Derivate von Naphtophenazincarbonsäuren (*S. 1065*). **Nitril** s. **Cyanid** $C_{17}H_9N_3$, *Hptw. Bd. IV, S. 1052, Z. 4 v. u.*

3. *Säuren $C_{17}H_{10}O_4N_2$ (*S. 1065*).

2) *Difurylchinoxalin-m-Carbonsäure* $HO_2C.C_6H_3<{N:C.C_4H_3O \atop N:C.C_4H_3O}$ s. *Hptw. Bd. III, S. 729.*

5. Indigodicarbonsäuren $C_{18}H_{10}O_6N_2 = {NH—C=C—NH \atop CO_2H.C_6H_3.CO\ \ CO.C_6H_3.CO_2H}$ s. *Hptw. Bd. II, S. 1624 und Spl. Bd. II, S. 948.*

6. Benzyliden-Benzo-β-ketopentamethylenazincarbonsäure $C_{19}H_{14}O_3N_2 =$
$C_6H_4<{N:C.C:CH.C_6H_5 \atop N:C\ CH\ CO_2H}>CO$. *B.* Aus Benzaldehyd und Benzo-β-Ketopentamethylenazincarbonsäure in Gegenwart von etwas Piperidin (THOMAS-MAMERT, STRIEBEL, *Bl.* [3] **25**, 720). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 198°.

Aethylester $C_{21}H_{18}O_3N_2 = C_{19}H_{13}N_2O_3(C_2H_5)$. *B.* Aus Benzaldehyd und Benzo-β-Ketopentamethylenazincarbonsäureäthylester in Gegenwart von etwas Piperidin (TH. M., ST., *Bl.* [3] **25**, 720). — Orangegelbe Blättchen aus CCl_4. Schmelzp.: 208°.

7. Benzyliden-1,3,4-Tolu-β-ketopentamethylenazincarbonsäure $C_{20}H_{16}O_3N_2 =$
$CH_3.C_6H_3<{N:C.C:CH.C_6H_5 \atop N:C\ CH\ CO_2H}>CO$. *B.* Aus Benzaldehyd und 1,3,4-Tolu-β-Ketopentamethylenazincarbonsäure (S. 661) in Gegenwart von etwas Piperidin (THOMAS-MAMERT, STRIEBEL, *Bl.* [3] **25**, 722). — Schmelzp.: oberhalb 200°.

Aethylester $C_{22}H_{20}O_3N_2 = C_{20}H_{15}N_2O_3(C_2H_5)$. *B.* Aus Benzaldehyd und 1,3,4-Tolu-β-Ketopentamethylenazincarbonsäureäthylester (S. 661) in Gegenwart von etwas Piperidin (TH.-M., ST., *Bl.* [3] **25**, 721). — Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 195°. Liefert bei der Einwirkung von 1 Mol.-Gew. alkoholischer Natronlauge das Natriumsalz des 2-Methyl-3-Styryltoluchinoxalindicarbonsäuremonoäthylesters (S. 703).

O. *Basen $C_nH_{2n-24}N_2$ (*S. 1066—1077*).

3. *Basen $C_{18}H_{12}N_2$ (*S. 1066—1071*).

S. 1067, Z. 22 v. o. statt: „$C_{18}H_{14}N_2SO_3$" *lies:* „$C_{18}H_{12}N_2SO_3$".

S. 1070, Z. 20 und Z. 4 v. u. statt: „$C_9H_5N.C_9H_5N$" *lies:* „$NH_2C_9.C_9H_6N$".

S. 1071, Z. 34 u. Z. 21 v. u. statt: „$C_9H_5N.C_9H_5N$" *lies:* „$NH_2C_9.C_9H_6N$".

11) ***Phenyl-αβ-Naphtopyrazine, Phenyl-Aethonaphtazine***
$C_6H_5.C{<}^{N}_{CH.N}{>}C_{10}H_6$ (*S. 1071*).

Diphenyl-Aethonaphtazoniumhydroxyd $C_6H_5.C{<}^{N\;\;C_{10}H_6}_{CH:N(C_6H_5)(OH)}$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1064; Formel-Berichtigung im Spl. Bd. IV, S. 718.*

13) ***Base*** $C_{10}H_6{<}^{N}_{N}{>}C{<}^{—}_{CH_2}{>}C_6H_4$. **Kethodimethoxyderivat** *s.* **Naphtylendimethoxylphtalamidon,** *Hptw. Bd. IV, S. 1066.*

14) ***Chino-p:a-α-Phenylchinolin*** ·C_6H_5. *B.* Durch Destilliren von chino-p:a·α-phenylchinolin-γ-carbonsaurem Natrium (S. 725) mit der vierfachen Menge Natronkalk (Willgerodt, Jablonski, *B.* **33**, 2924). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 183°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. — $C_{15}H_{12}N_2 \cdot H_2PtCl_6$. Grauer krystallinischer Niederschlag.

Jodmethylat $C_{20}H_{18}N_2J_2 = C_6H_5.C_{12}H_7N_2, 2CH_3J$. Gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 242°. Unlöslich in Aether (W., J., *B.* **33**, 2924).

o-Nitro-Chino-p:a-α-Phenylchinolin $C_{15}H_{11}O_2N_3$ = (NO_2) ·C_6H_5.
B. Man fügt eine Lösung von 4 g Chino-p:a-α-Phenylchinolin in 20 g conc. Schwefelsäure zu 40 g rauchender Salpetersäure (Willgerodt, Jablonski, *B.* **33**, 2924). Durch Destilliren von o-nitrochino-p-a:α-phenylchinolin-γ-carbonsaurem Natrium mit Natronkalk (W., J.). — Gelbe krystallinische Masse. Schmelzp.: 281°. Löslich in viel Eisessig. — Die Salze werden von Wasser zerlegt.

Chino-p:a-α-Phenylchinolin-o-Sulfonsäure $C_{15}H_{12}O_3N_2S = N_2C_{12}H_6(C_6H_5).SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von 5 g Chino-p:a-α-Phenylchinolin mit 8 g 30%iger rauchender Schwefelsäure auf 180° (W., J., *B.* **33**, 2925). — Grünliche mikrokrystallinische Masse aus Wasser. Schmilzt oberhalb 350°. — $Ba(C_{15}H_{11}O_3N_2S)_2$.

o-Oxy-Chino-p:a-α-Phenylchinolin $C_{15}H_{12}ON_2 = N_2C_{12}H_6(C_6H_5).OH$. *B.* Durch Verkochen von diazotirtem o-Amino-Chino-p:a-α-Phenylchinolin (Spl. zu Bd. IV, S. 1211) (W., J., *B.* **33**, 2925). — Gelbrothe krystallinische Masse. Schmelzp.: 168°. Schwer löslich in Alkohol.

15) ***Chino-a:p-α-Phenylchinolin*** (C_6H_5). *B.* Durch Erhitzen der Chino-a:p-α-Phenylchinolin-γ-Carbonsäure (S. 726) mit Natronkalk (Willgerodt, v. Neander, *B.* **33**, 2933). — Nadeln aus Alkohol-Aether. Schmelzp.: 129°. Unlöslich in Wasser. — $C_{15}H_{12}N_2.H_2PtCl_6$. Röthliches Pulver. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

o-Nitro-Chino-a:p-α-Phenylchinolin $C_{15}H_{11}O_2N_3$ = (NO_2, C_6H_5)
B. Durch Destilliren seiner γ-Carbonsäure (S. 726) mit Natronkalk oder durch Nitriren von Chino-a:p-α-Phenylchinolin mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure (Willgerodt, v. Neander, *B.* **33**, 2933). — Hellgelbes mikrokrystallinisches Pulver aus Eisessig. Schmelzp.: 218°. Sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether.

Chino-a:p-α-Phenylchinolin-o-Sulfonsäure $C_{15}H_{12}O_3N_2S = N_2C_{12}H_6(C_6H_5).SO_3H$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen des Chino-a:p-α-Phenylchinolins mit 20% Anhydrid enthaltender Schwefelsäure auf 200° (W., v. N., *B.* **33**, 2934). — Bläulichgraues Pulver. Zersetzt sich gegen 250°. Leicht löslich in heissem Alkohol, sehr wenig in Wasser, unlöslich in Aether. — $Ba(C_{15}H_{11}O_3N_2S)_2$.

β-Naphtenylazoximbenzenyl $C_{18}H_{12}ON_2 = C_{10}H_7.C{<}^{N.O}_{N}{>}C.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1455.*

S. 1071, Z. 1 v. u. statt: „(S. 1076)" lies: „(S. 1077)".

Verbindungen $C_{18}H_{10}N_2S_2$. **a) Thiochinanthren** $C_{18}H_{10}N_2S_2$ s. [illegible].

b. **Isomeres Thiochinanthren**: *B.* Bei der Einwirkung von S_2Cl_2 oder SCl_2 auf o-Toluchinolin (S. 2[illegible]) (EDINGER, *B.* **30**, [illegible]; *J. pr.* [2] **56**, [illegible]; ED., EKELEY, *B.* **35**, [illegible]). — Schmelzp.: oberhalb 360°. Geht bei der Oxydation mit Salpetersäure in Nicotinsäure (S. [illegible]). Wird durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig, sowie durch Sublimation über Kupferspähne kaum verändert. Addirt Brom in Eisessig zu einer krystallinischen, sehr unbeständigen, orangerothen Verbindung, die mehr als 2 Brom-Atome enthält und bei [illegible]° Brom und HBr verliert (ED., EK., *J. pr.* [2] **66**, 224). — Salze: ED., EK., *J. pr.* [2] **66**, [illegible]. $C_{18}H_{10}N_2S_2.2HCl$. *B.* In Xylollösung durch HCl. Scharlachrothe Krystalle. Zieht an der Luft Wasser an und geht über in. $C_{18}H_{10}N_2S_2.2HCl + 2H_2O$ (gelbe Krystalle). — $C_{18}H_{10}N_2S_2.2HBr$. Dunkelrothe Krystalle. — $C_{18}H_{10}N_2S_2.4HNO_3 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln aus Salpetersäure. — $C_{18}H_{10}N_2S_2.2H_2SO_4$. Rothbraune Nadeln (aus starker Schwefelsäure). — **Chlorhydrat der Diacetylverbindung** $C_{22}H_{16}O_2N_2S_2.2HCl$ (ED., EK.).

4. *Basen $C_{19}H_{14}N_2$ (*S. 1072—1073*).

5) ***Methylbichinolyle*** $NC_9H_5.C_9H_5(CH_3)N$. **α-Methoxy-Oxy-Methyl-Bichinolyl** $C_{20}H_{16}O_2N_2 = NC_9H_5(O.CH_3).C_9H_4(OH)(CH_3)N$. *B.* Neben der isomeren β-Verbindung (s. u.), beim Erhitzen des Condensationsproductes aus m-Aminophenyl-p-Methoxychinolin und Acetessigester auf 200—240°. Die Trennung der beiden Körper basirt auf der verschiedenen Löslichkeit der Sulfate (BAYER & Co., D.R.P. 55009; *Frdl.* II, 123). — Täfelchen, die bei 130—140° krystallwasserfrei werden. — **Sulfat**. Ziemlich leicht löslich.

β-Methoxy-Oxy-Methyl-Bichinolyl $C_{20}H_{16}O_2N_2 = NC_9H_5(O.CH_3).C_9H_4(OH)(CH_3)N$. *B.* Siehe oben die α-Verbindung (B. & Co., D.R.P. 55009, *Frdl.* II, 124). — Schmelzpunkt: 320°. — **Sulfat**. Schwer löslich.

5. *Basen $C_{20}H_{16}N_2$ (*S. 1073—1075*).

S. 1073, Z. 23, 30, 33 und 35 v. o. statt: „Gall" lies: „Goll".

10) ****Dihydro-Diphenylchinoxalin*** $C_6H_4<\begin{matrix}NH.CH.C_6H_5\\N{=}C.C_6H_5\end{matrix}$ (*S. 1074—1075*). *Als* **1-Methyl-2,3-Diphenyl-2-Oxy-1,2-Dihydrochinoxalin** $C_6H_4<\begin{matrix}N(CH_3).C(OH).C_6H_5\\N{=\!=}C.C_6H_5\end{matrix}$ *ist den neueren Anschauungen zufolge die im Hptw. Bd. IV, S. 1079 als* **1-Methyl-2,3-Diphenyläthophenazoniumhydrat** *aufgeführte Verbindung zu betrachten.*

N-Phenyldihydrophenylchinoxalin $C_{26}H_{20}N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}N(C_6H_5).CH.C_6H_5\\N{=\!=}C.C_6H_5\end{matrix}$ (*S. 1075*). Salzsäure färbt die alkoholische Lösung blutroth (KEHRMANN, WOLFFSOHN, *B.* **32**, 1043).

*„N-Phenyldiphenyläthophenazoniumhydrat". **1,2,3-Triphenyl-2-Oxy-1,2-Dihydrochinoxalin** $C_{26}H_{20}ON_2$ (*S. 1075, Z. 9 v. o.*). Constitution: [Strukturformel] (KE., W., *B.* **32**, 1043; HANTZSCH, KALB, *B.* **32**, 3128). Salzsäure färbt die alkoholische Lösung vorübergehend roth. — Die *Salze leiten sich von der Azoniumform $\begin{matrix}H_5C_6.C{=\!=}N\\H_5C_6.C:NCl(C_6H_5)\end{matrix}>C_6H_4$ ab (H., KA.). — $C_{26}H_{19}N_2Cl$ (H., KA.). — $C_{26}H_{19}N_2.NO_3$. Schwefelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 172°. Leicht löslich in Wasser. Schmeckt bitter (KE., NATCHEFF, *B.* **31**, 2425).

Acetylverbindung $C_{28}H_{22}O_2N_2 = \begin{matrix}H_5C_6.C{=\!=}N\\H_5C_6.C(O.C_2H_3O).N(C_6H_5)\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Aus der Base (s. o.) durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (KE., W., *B.* **32**, 1044). — Krystallbenzolhaltige Tafeln aus Benzol, die an der Luft langsam zerfallen; citronengelbe, grün fluorescirende Körner aus Alkohol. Die gelbe, alkoholische oder Benzol-Lösung fluorescirt hellgrün. Salzsäure färbt die alkoholische Lösung blutroth bezw. scheidet rothe Krystalle des Chlorhydrats ab, welche durch Wasser zerlegt werden.

1,2,3-Triphenyl-2-Oxy-7-Chlor-1,2-Dihydrochinoxalin $C_{20}H_{17}ON_2Cl$ =

$Cl\cdot C_6H_3 < \begin{matrix} N = C.C_6H_5 \\ N(C_6H_5).C(OH).C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus 2-Amino-5-Chlordiphenylamin und Benzil (Jacobson, Strübe, *A.* **303**, 310). — Derbe gelbe Krystalle (aus Chloroform und Alkohol). Schmelzpunkt: 164—166°. Leicht löslich in heissem Alkohol.

1,2,3-Triphenyl-2-Oxy-6-Nitro-1,2-Dihydrochinoxalin $C_{20}H_{17}O_3N_3$ =

$O_2N\cdot C_6H_3 < \begin{matrix} N = C.C_6H_5 \\ N(C_6H_5).C(OH).C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf die Verbindung $C_{26}H_{19}N_3O_3$ aus Benzil und 4-Nitro-2-Aminodiphenylamin (Kr., N., *B.* **31**, 2428). — Citronengelbe Krystallkörner aus Alkohol. Schmelzp.: 161°. Unlöslich in Wasser. Die Lösungen in Aether und Benzol fluoresciren grün.

1,3-Diphenyl-2-Nitrophenyl-2-Oxy-1,2-Dihydrochinoxalin $C_{26}H_{19}O_3N_3$ =

$C_6H_4 < \begin{matrix} N = C.C_6H_5 \\ N(C_6H_5).C(OH).C_6H_4.NO_2 \end{matrix}$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von Nitrobenzil (Schmelzpunkt: 130°) mit salzsaurem 2-Aminodiphenylamin in alkoholischer Lösung (Kr., N., *B.* **31**, 2426). — Orangegelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 169°. Unlöslich in Wasser, gut löslich in Alkohol, Aether und Benzol mit orangegelber Farbe. Die Benzollösung fluorescirt goldgelb. Englische Schwefelsäure löst mit blutrother, nach Wasserzusatz goldgelber Farbe. Existirt auch in einer ziegelrothen Modification, die ½ Mol. H_2O enthält und leicht in die orangegelbe übergeht. — $C_{26}H_{19}O_3N_3Cl.FeCl_3$. Strohgelbe Krystalle.

Als **1,2,3-Triphenyl-2-Oxy-7-Methoxy-1,2-Dihydrochinoxalin**

$CH_3.O\cdot C_6H_3 < \begin{matrix} N = C.C_6H_5 \\ N(C_6H_5).C(OH).C_6H_5 \end{matrix}$ *ist die im Hptw. Bd. IV, S. 1079, Z. 11 v. u. aufgeführte* **Verbindung** $C_{27}H_{22}O_2N_2$ *zu betrachten. — Die analoge* **Aethoxy-Verbindung** *ist im Hptw. Bd. IV, S. 1075, Z. 23 v. u. aufgeführt.*

Als **1-Tolyl-2,3-Diphenyl-2-Oxy-7-Aethoxy-1,2-Dihydrochinoxalin**

$C_2H_5.O\cdot C_6H_3 < \begin{matrix} N = C.C_6H_5 \\ N(C_7H_7).C(OH).C_6H_5 \end{matrix}$ *sind die im Hptw. Bd. III, S. 285, Z. 22—16 v. u. aufgeführten* **Verbindungen** $C_{29}H_{26}O_2N_2$ *zu betrachten.*

11) ***Tetrahydrochinacridine*** (*S. 1075*). **Derivate** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1075, Z. 1—14 v. o.*

13) ***Bilepidyl*** s. unten Formel I. **Dioxybilepidyl** $C_{20}H_{16}O_2N_2$ = Formel II. *B.* Aus dem Bisacetessigsäure-Derivat des Benzidins (S. 642) durch Eintragen in conc. Schwefelsäure (Heidrich, *M.* **19**, 705). — Weisses flockiges Product. Schmelzp.: über 300°. Fast unlöslich in Solventien.

Formel I. $\left[-C_6H_3 \cdot C(CH_3){:}CH \cdot CH{:}N \right]_2$ (Chinolinring mit CH_3)

Formel II. $\left[-C_6H_3 \cdot C(CH_3){:}CH \cdot C(OH){:}N \right]_2$ (Chinolinring mit CH_3 und $\cdot OH$)

Formel III. (Zwei Chinolinringe mit je $\cdot CH_3$ bzw. $H_3C\cdot$, verbunden durch zwei $\cdot SH$-Brücken; je ein N)

p-Toluthiochinanthren $C_{20}H_{14}N_2S_2$ = Formel III. *B.* 50 g p-Toluchinolin (S. 201) werden mit 100 g S_2Cl_2 in der Kälte gemischt und dann 5—6 Stunden unter Rückfluss auf 150° erhitzt; man kocht das Rohproduct mit conc. Salzsäure aus, behandelt die Lösungen zur Ausfällung des Chlorhydrats mit Wasserdampf und zerlegt das Chlorhydrat durch siedendes Wasser. Ausbeute: 16 g (Edinger, Ekeley, *J. pr.* [2] **66**, 215). — Fast weisse Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 316°. Nur in starken Mineralsäuren, in heissem Eisessig und siedendem Xylol löslich. Liefert mit Brom in Eisessig ein in rothen Nadeln krystallisirendes, sehr zersetzliches Product, das mehr als 4 At. Brom enthält. — Die Salze dissociiren alle mit Wasser. — $C_{20}H_{14}N_2S_2.2HCl$. Gelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in conc. Salzsäure. — $C_{20}H_{14}N_2S_2.2HBr$. Gelbe Krystalle. — $C_{20}H_{14}N_2S_2.4HNO_3$.

Goldgelbe Nadeln (aus warmer conc. Salpetersäure). — $C_{20}H_{16}N_2S_2 \cdot 2H_2SO_4 + 2H_2O$. Scharlachrothe Nadeln (aus warmer verdünnter Schwefelsäure, D: 1,2). Verliert im Exsiccator Wasser und geht über in: $C_{20}H_{16}N_2S_2 \cdot 2H_2SO_4$ (gelbe Nadeln). — **Pikrat** $C_{20}H_{16}N_2S_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Eisessiglösung. — **Chlorhydrat der Diacetylverbindung** $(CH_3.CO)_2C_{20}H_{14}N_2S_2.2HCl$ (Ed., Ek., *B.* **35**, 97).

Jodmethylat $C_{22}H_{22}N_2S_2J_2 = C_{20}H_{16}N_2S_2.2CH_3J$. *B.* Durch Methyljodid bei 100° (Ed., Ek., *J. pr.* [2] **66**, 220). — Rothe Nadeln aus Wasser.

6. *Basen $C_{21}H_{18}N_2$ (*S. 1075—1076*).

1) ***Diphenyldihydrotoluchinoxalin*** $CH_3 \cdot C_6H_3 <^{N=C.C_6H_5}_{NH.CH.C_6H_5}$ (*S. 1075—1076*).

N, p-Dimethylaminophenylderivat des Diphenyldihydro-Oxytoluchinoxalins $H_3C \cdot C_6H_3 <^{N \text{———} C.C_6H_5}_{N[C_6H_4.N(CH_3)_2] C(OH).C_6H_5}$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 621, Z. 14 v. o. (Formelberichtigung im Spl. Bd. IV, S. 407.*

Die im Hptw. S. 1076, Z. 16 v. o. als **N-p-Tolyldiphenyltoluchinoxaliniumhydroxyd** *aufgeführte Verbindung ist den neueren Anschauungen zufolge als* **N-p-Tolyl-Diphenyldihydro-Oxytoluchinoxalin** $H_3C.C_6H_3 <^{N(C_6H_4.CH_3).C(OH).C_6H_5}_{N \text{———} C.C_6H_5}$ *zu formuliren.*

2) ***Bis-β-aminonaphtylmethan:*** (Formel: CH_2 zwischen zwei Naphthalinkernen mit je NH_2) (*S. 1076*). **Tetramethyldiaminodinaphtylmethan** $C_{25}H_{26}N_2 = CH_2[C_{10}H_6.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Dimethyl-β-Naphtylamin (Spl. Bd. II, S. 332—333) in Eisessig und Formaldehydlösung beim Stehen mit Essigsäureanhydrid (Morgan, *Soc.* **77**, 823). — Farblose Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 144°. Leicht löslich in Alkohol. — **Pikrat.** Blätter. Schmelzp.: 193—194°.

Diäthyldiaminodinaphtylmethan $C_{25}H_{26}N_2 = CH_2(C_{10}H_6.NH.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Aethyl-β-Naphtylamin (Hptw. Bd. II, S. 601) in Eisessig und Formaldehydlösung bei gewöhnlicher Temperatur (M., *Soc.* **77**, 827). Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Aethyl-β-Naphtylamin und Formaldehyd; hierbei entsteht ausserdem eine Verbindung $C_{23}H_{19}ON$ vom Schmelzp.: 157—158° (M.). — Farblose Platten aus Essigester. Schmelzp.: 197—198°.

Tetraäthyldiaminodinaphtylmethan $C_{29}H_{34}N_2 = CH_2[C_{10}H_6.N(C_2H_5)_2]_2$. Tafelförmige Prismen aus Essigester. Schmelzp.: 114° (M., *Soc.* **77**, 824).

Diphenyldiaminodinaphtylmethan $C_{33}H_{26}N_2 = CH_2(C_{10}H_6.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2,2'-Dioxy-1,1'-Dinaphtylmethan (Spl. Bd. II, S. 610) mit Anilin und dessen Chlorhydrat auf 180—200° (Dahl & Co., D.R.P. 75755; *Frdl.* III, 519). — Säulen. Schmelzpunkt: 107°.

Tetrabenzyldiaminodinaphtylmethan $C_{49}H_{42}N_2 = CH_2[C_{10}H_6.N(C_7H_7)_2]_2$. Platten aus Essigester. Schmelzp.: 164—165°. Schwer löslich in Alkohol (M., *Soc.* **77**, 825).

Dibenzoyldiäthyldiaminodinaphtylmethan $C_{39}H_{34}O_2N_2 = CH_2[C_{10}H_6.N(C_2H_5).CO.C_6H_5]_2$. *B.* Aus Diäthyldiaminodinaphtylmethan (s. o.) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Alkali (Morgan, *Soc.* **77**, 828). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 196°.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1076, Z. 23 v. o. als ***Bis-Methylenaminonaphtylmethan** $C_{22}H_{18}N_2$ *aufgeführte Verbindung hat nach* Morgan (*Soc.* **77**, 816) *vielleicht die Constitution:* $C_{10}H_6 <^{CH_2 —}_{N — — N}> C_{10}H_6$ (mit $CH_2.CH_2$). *Nach* Möhlau, Haase (*B.* **35**, 4166) *ist sie vielleicht polymeres Methylen-β-Naphtylamin.* — Wird von Natrium + Amylalkohol nicht reducirt, von verdünnten Mineralsäuren nicht hydrolysirt, addirt nicht HCN (Mor.).

3) ***2,4,5-Triphenyl-4,5-Dihydroglyoxalin*** $^{C_6H_5.CH—N}_{C_6H_5.CH.NH} \gg C.C_6H_5$ (*S. 1076*) *s.* **Amarin.** *Hptw. Bd. III, S. 22 und Spl. Bd. III, S. 17—18, sowie* **Isoamarin.** *Spl. Bd. III, S. 19.*

6) ***Bis-α-aminonaphtylmethan, 4,4'-Diamino-1,1'-Dinaphtylmethan:*** (Formel: CH_2 zwischen zwei Naphthalinkernen mit je NH_2)

Tetramethyldiaminodinaphtylmethan $C_{25}H_{26}N_2 = CH_2[C_{10}H_6.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Dimethyl-α-Naphtylamin (Spl. Bd. II,

S. 332) in Eisessig und Formaldehydlösung beim Stehen mit etwas concentrirter Salzsäure (Morgan, *Soc.* 77, 826). — Durchsichtige Prismen aus Essigester. Schmelzp.: 177°. Wird durch PbO_2 nicht zu einem Farbstoff oxydirt.

4,4'-Diamino-1,1'-Dinaphtylmethan-3,3'-Disulfonsäure $C_{21}H_{18}O_6N_2S_2 = CH_2[C_{10}H_5(NH_2.SO_3H)]_2$. *B.* Durch Einwirkung von Formaldehyd auf 1-Naphtylaminsulfonsäure(2) (Spl. Bd. II, S. 342) (Höchster Farbw., D.R.P. 84379; *Frdl.* IV, 616). — Gelbliche Nadeln mit 1 Mol. H_2O. Sehr wenig löslich in Wasser. Die Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt grün, wird von Oxydationsmitteln unter Bildung von Diaminonaphthydroldisulfonsäure blaugrün gefärbt. Fügt man zur wässerigen Lösung der Alkalisalze Nitrit und säuert an, so entsteht eine schön grüne Lösung.

7) ***2,4,5-Triphenyl-2,3-Dihydroglyoxalin*** $\begin{matrix}C_6H_5.C.NH \\ C_6H_5.\ddot{C}.NH\end{matrix}>CH.C_6H_5$. **Derivate des Pentaphenyldihydroimidazols** $\begin{matrix}C_6H_5.C.N(C_6H_5) \\ C_6H_5.\ddot{C}.N(C_6H_5)\end{matrix}>CH.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. III, S. 29 u. 30.*

8) ***9-m-Aminophenyl-2,7-Dimethylacridin*** $H_3C.C_6H_3<\begin{matrix}C(C_6H_4.NH_2) \\ \dot{N}\end{matrix}>C_6H_3.CH_3$.

B. Als Nebenproduct bei der Darstellung der entsprechenden Nitroverbindung (S. 285) (Ullmann, *B.* 36, 1024). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 273°.

Acetylderivat $C_{23}H_{20}ON_2 = C_{21}H_{17}N_2(CO.CH_3)$. Schwachgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 280°. Löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether (U., *B.* 36, 1024).

9) ***9-p-Aminophenyl-2,7-Dimethylacridin*** $H_3C.C_6H_3<\begin{matrix}C(C_6H_4.NH_2) \\ \dot{N}\end{matrix}>C_6H_3.CH_3$.

B. Man erhitzt gleiche Theile p-Nitrobenzyliden-p-toluidin, p-Toluidin und dessen Chlorhydrat auf 200—210° und zieht die alkalisch gemachte und mit Wasserdampf behandelte Schmelze durch 2%ige Salzsäure aus (Ullmann, *B.* 36, 1023). — Gelbe Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 268°. Löslich in Alkohol und siedendem Benzol mit gelber, in Eisessig mit rother Farbe. Löslich in Aether mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Färbt tannirte Baumwolle schwach in röthlichen Tönen.

*Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-24}N_2$ *(S. 1077).*

Säuren $C_{16}H_{12}O_2N_2$.

1) ***Chino-p:a-α-Phenylchinolin-γ-Carbonsäure*** [Strukturformel: N … N …C₆H₅, CO₂H]. *B.* Durch langsames Vereinigen der Lösung von 33 g 6-Aminochinolin in 500 ccm absolutem Alkohol mit einer Lösung von 20 g Brenztraubensäure und 24 g Benzaldehyd in 500 ccm absolutem Alkohol und 6-stdg. Kochen des Gemisches (Willgerodt, Jablonski, *B.* 33, 2918). — Mikrokrystallinisches Pulver. Schmelzp.: 290°. Unlöslich in organischen Solventien und Wasser. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht die Chino-p:a-Chinolin-α,γ-Dicarbonsäure (S. 682). — $Na.C_{19}H_{11}O_2N_2$. Nadeln (aus Alkohol + Aether). Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $K.C_{19}H_{11}O_2N_2$. Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol. Hygroskopisch. — $Ba(C_{19}H_{11}O_2N_2)_2$. Nadeln aus Wasser. Wird bei 100° wasserfrei. — $Cu(C_{19}H_{11}O_2N_2)_2$. Gelblichgrüner Niederschlag. — $Ag.C_{19}H_{11}O_2N_2$. Amorpher Niederschlag. — $(C_{19}H_{12}O_2N_2)_2H_2PtCl_6$. Brauner krystallinischer Niederschlag. — $C_{19}H_{12}O_2N_2.2HNO_3$. Gelbe Blättchen. Wird von Wasser zerlegt. — $C_{19}H_{12}O_2N_2.H_2SO_4$. Rosarothe Würfel.

Methylester $C_{20}H_{14}O_2N_2 = N_2C_{13}H_8(C_6H_5).CO_2.CH_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 158° (W., J., *B.* 33, 2920).

Aethylester $C_{21}H_{16}O_2N_2 = N_2C_{13}H_8(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. Nadeln aus Alkohol-Aether. Schmelzp.: 146° (W., J., *B.* 33, 2920).

Jodäthylat des Aethylesters $C_{21}H_{16}O_2N_2.C_2H_5J$. Grünlichgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 225° (W., J., *B.* 33, 2920).

o-Chlor-Chino-p:a-α-Phenylchinolin-γ-Carbonsäure $C_{19}H_{11}O_2N_2Cl$ = [Strukturformel: Cl, N … N …C₆H₅, CO₂H]. *B.* Durch Eintröpfeln von Natriumnitritlösung in eine gekühlte, mit Cu_2Cl_2 versetzte Lösung der o-Amino-Chino-p:a-α-Phenylchinolin-γ-Carbonsäure (Spl. zu Bd. IV, S. 1212) in conc. Salzsäure (Willgerodt, Jablonski, *B.* 33, 2921). — Gelbes krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 289°. Schwer löslich in Alkohol.

o-Brom-Chino-p:a-α-Phenylchinolin-γ-Carbonsäure $C_{19}H_{11}O_2N_2Br = N_2C_{12}H_5Br(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Durch Einwirkung von Kupferbromür auf diazotirte o-Amino-Chino-p:a-α-Phenylchinolin-γ-Carbonsäure (Spl. zu Bd. IV, S. 1212) in schwefelsaurer Lösung oder durch Kochen von 8-Brom-5-Aminochinolin (Hptw. Bd. IV, S. 311) mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure (Spl. Bd. I, S. 255—256) in Alkohol (W., J., *B.* **33**, 2922). — Gelbe Krusten aus Alkohol. Schmelzp.: [illegible]°.

o-Jod-Chino-p:a-α-Phenylchinolin-γ-Carbonsäure $C_{19}H_{11}O_2N_2J = N_2C_{12}H_5J(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Durch Eintropfen von Natriumnitritlösung in eine eingekühlte, mit KJ versetzte salzsaure Lösung der o-Amino-Chino-p:a-α-Phenylchinolin-γ-Carbonsäure (Spl. zu Bd. IV, S. 1212) und Erwärmen der Mischung nach 2-stdg. Stehen (W., J., *B.* **33**, 2922). — Gelblich-weisses, mikrokrystallinisches Pulver. Schmelzp.: 272°. Löslich in viel siedendem Alkohol, sonst unlöslich.

o-Nitro-Chino-p:a-α-Phenylchinolin-γ-Carbonsäure $C_{19}H_{11}O_4N_3 = N_2C_{12}H_5(NO_2)(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Durch Einwirkung eines Gemisches von 90 g rauchender Schwefelsäure + 45 g rauchender Salpetersäure auf 15 g Chino-p:a-α-Phenylchinolin-γ-Carbonsäure, gelöst in wenig conc. Schwefelsäure (W., J., *B.* **33**, 2920). — Hellgelbe mikrokrystallinische Masse. Schmelzp.: 310°. Unlöslich in Wasser und organischen Solventien.

2) *Chino-a:p-α-Phenylchinolin-γ-Carbonsäure* (N, CO_2H, N, C_6H_5). *B.* Durch Zufügen einer Lösung von 36 g Benzaldehyd und 29 g Brenztraubensäure in 300 g absolutem Alkohol zu einer Lösung von 48 g 5-Aminochinolin in 300 g absolutem Alkohol und 3-stdg. Kochen der Mischung (Willgerodt, v. Neander, *B.* **33**, 2929). — Gelbliche mikrokrystallinische Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 353—355°. Fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether. — NH_4-Salz. Prismen. Färbt sich beim Aufbewahren rosa. — $Na.C_{19}H_{11}O_2N_2$. Blättchen oder Nadeln. Schwer löslich in Natronlauge, leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $Cu(C_{19}H_{11}O_2N_2)_2$. Grünliches mikrokrystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.C_{19}H_{11}O_2N_2$. Weisser unlöslicher Niederschlag. — $C_{19}H_{12}O_2N_2.HCl$. Mikrokrystallinischer Niederschlag (aus conc. Salzsäure). Wird von Alkohol und Aether zerlegt. — $(C_{19}H_{12}O_2N_2)_2H_2PtCl_6$. Röthliche Nädelchen aus Alkohol. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Salzsäure, leicht in Alkohol. — $C_{19}H_{12}O_2N_2.HNO_3$. Wird von Wasser dissociirt. — $C_{19}H_{12}O_2N_2.2H_2SO_4$. Röthliche Prismen. Wird von Wasser zersetzt.

Methylester $C_{20}H_{14}O_2N_2 = N_2C_{12}H_6(C_6H_5).CO_2.CH_3$. Mikrokrystallinisches Pulver aus Alkohol. Schmelzp.: 158°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in Wasser (W., v. N., *B.* **33**, 2930).

Aethylester $C_{21}H_{16}O_2N_2 = N_2C_{12}H_6(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. Mikrokrystallinisches Pulver. Schmelzp.: 116°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether (W., v. N., *B.* **33**, 2930).

Jodmethylat des Methylesters $C_{20}H_{14}O_2N_2.CH_3J$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 262° (unter Zersetzung). Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether (W., v. N., *B.* **33**, 2930).

o-Chlor-Chino-a:p-α-Phenylchinolin-γ-Carbonsäure $C_{19}H_{11}O_2N_2Cl$ = (Cl, N, CO_2H, N, C_6H_5). *B.* Aus diazotirter o-Amino-Chino-a:p-α-Phenylchinolin-γ-Carbonsäure und Kupferchlorür (Willgerodt, v. Neander, *B.* **33**, 2931). — Hellbraunes mikrokrystallinisches Pulver aus Alkohol. Schmelzp.: 278°. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol und Eisessig.

o-Brom-Chino-a:p-α-Phenylchinolin-γ-Carbonsäure $C_{19}H_{11}O_2N_2Br = N_2C_{12}H_5Br(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Aus diazotirter o-Amino-Chino-a:p-α-Phenylchinolin-γ-Carbonsäure und Kupferbromür oder durch eintägiges Kochen von 5 g 8-Brom-5-Aminochinolin, 2 g Brenztraubensäure und 3 g Benzaldehyd in 50 g absolutem Alkohol (W., v. N., *B.* **33**, 2931). — Hellbraunes Pulver (aus viel Alkohol). Schmelzp.: 286—288°. Unlöslich in Wasser und Aether.

o-Nitro-Chino-a:p-α-Phenylchinolin-γ-Carbonsäure $C_{19}H_{11}O_4N_3 = N_2C_{12}H_5(NO_2)(C_6H_5).CO_2H$. *B.* Durch Zufügen einer Lösung von 5 g Chino-a:p-α-Phenylchinolin-γ-Carbonsäure in 20 g conc. Schwefelsäure zu einer Mischung von 20 g rauchender Schwefelsäure (40% Anhydrid) und 30 g rauchender Salpetersäure (W., v. N., *B.* **33**, 2930). — Hellgelbes mikrokrystallinisches Pulver aus Eisessig. Schmelzp.: 285°.

Chino-a:p-α-Phenylchinolin-γ-Carbonsulfonsäure $C_{19}H_{12}O_5N_2S = N_2C_{12}H_5(C_6H_5)(CO_2H)(SO_3H)$. *B.* Durch etwa 2-stdg. Erhitzen der Chino-a:p-α-Phenylchinolin-γ-Carbonsäure mit 20% Anhydrid enthaltender Schwefelsäure auf 200° (W., v. N., *B.* **33**, 2932). — Weisses Pulver. Zersetzt sich gegen 310°. Schwer löslich in Wasser. — $Ba.C_{19}H_{10}O_5N_2S$. Pulver. Leicht löslich in Wasser.

Säuren $C_{19}H_{12}O_3N_2$.

1) ***o-Oxy-Chino-p:a-α-Phenylchinolin-γ-Carbonsäure:***
B. Durch Diazotiren und Verkochen der o-Amino-Chino-p:a-α-Phenylchinolin-γ-Carbonsäure (Spl. zu Bd. IV, S. 1212) (Willgerodt, Jablonski, *B.* **33**, 2921). — Unlöslich in Wasser und organischen Solventien.

2) ***o-Oxy-Chino-a:p-α-Phenylchinolin-γ-Carbonsäure:***
B. Aus 5-Amino-8-Oxychinolin (S. 605), Brenztraubensäure (Spl. Bd. I, S. 235–236) und Benzaldehyd in Alkohol (Willgerodt, v. Neander, *B.* **33**, 2932). — Hellgelbes mikrokrystallinisches Pulver. Schmelzp.: 293°. Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Aether. — $Ba.C_{19}H_{10}O_3N_2$. Schwer löslich in Wasser.

P. *Basen $C_nH_{2n-36}N_2$ (*S. 1077–1085*).

I. *Basen $C_{16}H_{10}N_2$ (*S. 1077–1078*).

Perinaphtylenchinoxalin. *B.* Acenaphtenchinon (Spl. Bd. III, S. 290), in Eisessig gelöst, wird am Rückflusskühler mit o-Phenylendiamin-Chlorhydrat 3 Stunden gekocht, das Reactionsproduct mit Wasser ausgefällt (Ampola, Recchi, *R. A. L.* [5] **9** I, 210). — Weisse Masse. Schmelzp.: 234°. Sublimirt in Nadeln. Löslich in organischen Solventien, besonders in Chloroform. Conc. Schwefelsäure löst gelb, conc. Salzsäure roth. Wasser fällt die Base unverändert wieder aus diesen Lösungen. — $C_{16}H_{10}N_2.HCl$. Stark gelb gefärbtes, leicht zersetzliches Salz. — $(C_{16}H_{10}N_2)_2H_2PtCl_6$. Nädelchen. — Pikrat. $C_{16}H_{10}N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Nadeln. Schmelzp.: 188°. Schwer löslich in Benzol und Aether, leicht in Eisessig.

Dibromid $C_{16}H_{10}N_2Br_2$. *B.* 5 g Naphtylenchinoxalin werden, in Chloroform gelöst, allmählich unter Umschütteln mit Brom versetzt (A., R., *R. A. L.* [5] **9** I, 212). — Gelbe Masse. Schwer löslich in Aether und Chloroform, sehr leicht in siedendem Eisessig. Verliert beim Erhitzen auf 100°, sowie durch Wasser, Zink, Essigsäure u. s. w. leicht das Brom unter Rückbildung von Naphtylenchinoxalin.

***Triphendioxazin** $C_{18}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4<^{N}_{O}>C_6H_2<^{O}_{N}>C_6H_4$ (*S. 1077–1078*).
B. Aus Nitrosobenzol und o-Aminophenol in Eisessig (neben geringen Mengen von metallisch grün glänzenden, leicht löslichen Nadeln) (Auwers, Krause, *B.* **32**, 126; K., *B.* **32**, 126). Aus o-Aminophenol und salzsaurem Aminoazobenzol beim Erhitzen in essigsaurer Lösung (O. Fischer, Hepp, *B.* **23**, 2787). Aus N-Methylphenoxazin-o-Chinon und o-Aminophenol in Eisessig, neben anderen Producten (Diepolder, *B.* **32**, 3525). Neben Phenoxazin-o-Chinon und anderen Producten, durch Oxydation von o-Aminophenol mit Kaliumferricyanid (D., *B.* **35**, 2816). Neben Triphenoxazin-N-Phenylazin (Hptw. Bd. IV, S. 1177) und anderen Producten, bei der Condensation von Phenoxazin-o-Chinon mit o-Aminodiphenylamin (D.). — Stahlblaue bis dunkelviolette Nädelchen aus Xylol. Lösung in conc. Schwefelsäure kornblumenblau (K.).

3. *Basen $C_{20}H_{14}N_2$ (*S. 1078–1081*).

S. 1079, Z. 1 v. o. statt: „$C_{20}H_{14}Br_2N_2$“ lies: „$C_{20}H_{14}Br_2N_2.CH_3J$“.

3) ***2,3-Diphenylchinoxalin*** (*S. 1079*). Wegen der Nichtspaltbarkeit durch Säuren hält Einhorn (*A.* **295**, 198) die Formel $C_6H_4<^{N.C.C_6H_5}_{N.C.C_6H_5}$ für wahrscheinlicher.

5,8-Dibrom-2,3-Diphenylchinoxalin $C_{20}H_{12}N_2Br_2$ = $C_6H_2Br_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C.C_6H_5}{N:C.C_6H_5}$. *B.* Concentrirte heisse Lösungen von äquimolekularen Mengen 3,6-Dibrom-o-Phenylendiamin (S. 361) und Benzil (Spl. Bd. III, S. 221) werden gemischt und ¼ Stunde erhitzt (CALHANE, WHEELER, *Am.* **22**, 455). — Nadeln. Schmelzp.: 215—216°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, sehr wenig in kaltem Alkohol und Eisessig.

N-Phenyldiphenylchinoxaliniumsalze $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\text{———}C.C_6H_5}{N(C_6H_5)(Ac).C.C_6H_5}$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1075, Z. 15—18 v. o.; vgl. Spl. Bd. IV, S. 722.*

Analog sind die Salze aus den übrigen im Spl. Bd. IV, S. 723 aufgeführten Basen vom Typus $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\quad C.C_6H_5}{N(R).C(OH).C_6H_5}$ aufzufassen.

2,3-Diphenyl-5-Methoxychinoxalin $C_{21}H_{16}ON_2$ = $(CH_3.O)C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C.C_6H_5}{N:C.C_6H_5}$. *B.* Aus 2,3-Diaminoanisol-Chlorhydrat und Benzil (Spl. Bd. III, S. 221) durch Erhitzen in essigsaurer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (MELDOLA, EYRE, *Soc.* **81**, 992). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 191°. Löslich in Benzol und in conc. Salzsäure mit hellgelber Farbe, unlöslich in Wasser.

2,3-Diphenyl-6-Methoxychinoxalin $C_{21}H_{16}ON_2$ = $CH_3.O.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C.C_6H_5}{N:C.C_6H_5}$. *B.* Durch Reduction von 3-Nitro-4-Aminophenol-Methyläther (Spl. Bd. II, S. 421) mit Zinkstaub und Eisessig und Behandeln des entstehenden 3,4-Diaminoanisols mit Benzil (Spl. Bd. III, S. 221) in essigsaurer Lösung (M., E., *Soc.* **81**, 991). — Ockerfarbene Nadeln. Schmelzp.: 154—155°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, löslich in conc. Salzsäure mit orangerother, beim Verdünnen gelb werdender Färbung.

Diphenyldiäthoxychinoxalin $(C_2H_5O)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C.C_6H_5}{N:C.C_6H_5}$ *s. Hptw. Bd. III, S. 285, Z. 4 v. u.*

Tetrachlordioxydiphenylchinoxalin, Chinoxalinderivat des Tetrachlor-4,4'-Dioxybenzils $C_{20}H_{10}O_2N_2Cl_4$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C.C_6H_2Cl_2.OH}{N:C.C_6H_2Cl_2.OH}$. *B.* Aus Tetrachlor-4,4'-Dioxybenzil (Spl. Bd. III, S. 224) und o-Phenylendiamin in Eisessig beim Erwärmen (ZINCKE, FRIES, *A.* **325**, 89). — Rhombische Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 256—257°. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit rother Farbe.

Tetrabromdioxydiphenylchinoxalin $C_{20}H_{10}O_2N_2Br_4$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C.C_6H_2Br_2.OH}{N:C.C_6H_2Br_2.OH}$. *B.* Aus Tetrabrom-4,4'-Dioxybenzil und o-Phenylendiamin in Eisessig beim Erwärmen (Z., F., *A.* **325**, 91). — Schwach gelbliche Täfelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 240°. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit rother Farbe.

Methylendimethyläther des Tetraoxydiphenylchinoxalins $(CH_2:O_2:)(CH_3.O)_2C_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C.C_6H_5}{N:C.C_6H_5}$ *s. Hptw. Bd. III, S. 286, Z. 1 v. o.*

8) ***β,β,β',β'-Dihydronaphtazin, lin. Dihydronaphtazin:*** $C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}>C_{10}H_6$. *B.* Durch Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen von 2,3-Naphtylendiamin und 2,3-Dioxynaphtalin im CO_2-Strome bei 180° (HINSBERG, *A.* **319**, 266). — Gelbliches Krystallpulver, das noch nicht bei 300° schmilzt. Kaum löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Lässt sich weder durch Oxydation mit der berechneten Menge $K_2Cr_2O_7$ und Eisessig, noch durch überschüssiges $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 in ein Naphtazin überführen.

9) ***α,β,β',β'-Dihydronaphtazin, lin.-ang. Dihydronaphtazin:*** $C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}>C_{10}H_6$. *B.* Durch Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen von 2,3-Dioxynaphtalin und 1,2-Naphtylendiamin im CO_2-Strome bei 180° (HINSBERG, *A.* **319**, 264). — Hellgelbe Kryställchen. Schmelzp.: über 300°. Aeusserst schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, löslich in Vitriolöl mit rother Farbe. Wird schon durch

den Sauerstoff der Luft oxydirt, wenn es mit Alkohol befeuchtet an der Luft liegt oder mit Eisessig oder Chloroform gekocht wird.

4. *Basen $C_{21}H_{16}N_2$ (*S. 1081*).

5) ***Lophin*** $\begin{matrix} C_6H_5.C-N \\ C_6H_5.C.NH \end{matrix}\!\!>C.C_6H_5$ (*S. 1081*). **Nitrolophin** $C_{21}H_{15}O_2N_3 = \begin{matrix} C_6H_5.C-N \\ C_6H_5.C.NH \end{matrix}\!\!>C.C_6H_4.NO_2$. a) m-Nitroverbindung. *B.* Aus m-Nitrobenzaldehyd (8,4 g), Benzil (5,2 g) und überschüssigem 10%igem Ammoniak bei 180° durch eintägiges Erhitzen; das Rohproduct wird zur Entfernung von Benzilam mit Aether extrahirt (Trokoša, *J. pr.* [2] **64**, 532). — Eigelbes mikrokrystallinisches Pulver. Schmilzt oberhalb 295°. Fast unlöslich in organischen Mitteln.

b) p-Nitroverbindung. *B.* Analog der m-Nitroverbindung (s. o.) (T., *J. pr.* [2] **64**, 540). — Blutrothes Pulver. Ziemlich löslich in Aether.

Dinitrolophin, Trinitrolophin, Lophindisulfonsäure und **p-Oxylophin** *siehe Hptw. Bd. III, S. 27.*

5. *Basen $C_{22}H_{18}N_2$ (*S. 1082*).

2) ****3,4,6-Triphenyldihydropyridazin*** $C_6H_5.C<\begin{matrix} C(C_6H_5).NH \\ CH:C(C_6H_5) \end{matrix}>NH$ (*S. 1082*).

Diphenyl-Bismethylendioxyphenyl-Dihydropyridazin

$\begin{matrix} CH_2:O_2:C_6H_3.C:C(C_6H_3:O_2:CH_2).N.C_6H_5 \\ CH:C(C_6H_5) \quad\quad NH \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} CH_2:O_2:C_6H_3.C:C(C_6H_3:O_2:CH_2).NH \\ CH:C(C_6H_5) \quad\quad N.C_6H_5 \end{matrix}$

s. Hptw. Bd. IV, S. 786, Z. 7 v. u.

4) ***2,4,6-Triphenyl-Dihydropyrimidin*** $C_6H_5.C<\begin{matrix} NH.CH(C_6H_5) \\ N\text{———}C(C_6H_5) \end{matrix}>CH$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Benzamidin mit 1 Mol.-Gew. 7-Brom-Benzylacetophenon in Chloroform (Kunckell, Sarfert, *B.* **35**, 3169). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 186—187°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Schwache Base.

5a. p.p-Diaminodiphenyl-naphtylmethan $C_{23}H_{20}N_2 = C_{10}H_7.CH(C_6H_4.NH_2)_2$.

Tetramethyldiaminodiphenylnaphtylmethan $C_{27}H_{28}N_2 = C_{10}H_7.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Tetramethyldiaminobenzhydrol und Naphtalin (Höchster Farbw., D.R.P. 108129; *C.* **1900** I, 1079). — Die durch energische Sulfurirung dargestellte Polysulfonsäure giebt mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure einen Säurefarbstoff der Diphenylnaphtylmethanreihe.

6. *Basen $C_{24}H_{22}N_2$ (*S. 1082*).

p-Toluilin, Tritolylglyoxalin $\begin{matrix} C_7H_7.C.NH \\ C_7H_7.C-N \end{matrix}\!\!>C.C_7H_7$. *B.* Aus p-Kyatolin durch Zinkstaub in siedendem Eisessig (Piepes, Poratynski, *C.* **1900** II, 477). — Nadeln. Schmelzp.: 234—235°. Unlöslich in Wasser. 100 Thle. Alkohol lösen bei 16° 2,82 Thle., beim Sieden 9,851 Thle. Oxydirt sich in alkoholischem Kali durch Luftsauerstoff unter Fluorescenz. Giebt Salze mit HCl und H_2PtCl_6.

Diphenyl-Hexahydro-Naphtochinoxalin (s. Formel I). **Oxy-Aethoxy-N-Phenylderivat, Aethoxy-Phenyltetrahydronaphtostilbazoniumhydroxyd** $C_{31}H_{30}O_2N_2$ = Formel II. *B.* Aus 4-Amino-3-Anilino-1-Aethoxynaphtalintetrahydrür(5,6,7,8) und

```
         Formel I.                                Formel II.
   /CH2\   /C=====N    C—C6H5             /CH2   C======N   ——C.C6H5
H2C     C    C——NH—CH.C6H5             H2C     C    C—N(C6H5).C(OH).C6H5
 |      |    |                          |      ‖    |
H2C     C    CH                        H2C     C    CH
   \CH2/  \C//                            CH2   \C//
           H                                     O.C2H5
```

Benzil (Jacobson, Turnbull, *B.* **31**, 902). — Gelbe Stäbchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 151,5°. Leicht löslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$, schwer in Alkohol. Die gelbe, verdünnt-alkoholische Lösung zeigt schwach grüne Fluorescenz, die auf Zusatz

von Salzsäure verschwindet, während sich die Flüssigkeit intensiv gelb färbt. Die kir rothe Lösung in conc. Schwefelsäure wird bei der Verdünnung mit Wasser gelb.

6a. Tertiäramyldiphenylchinoxalin $C_{25}H_{24}N_2$ = $C_5H_{11}\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C.C_6H_5}{N:C.C_6H_5}$.

Nitro-Tertiäramyldiphenylchinoxalin $C_{25}H_{23}O_2N_3$ = $C_5H_{11}\cdot C_6H_2(NO_2)<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C.C}{N:C.C}$
B. Aus 3,4-Diamino-5-Nitro-Tertiäramylbenzol und Benzil in Eisessig (ANSCHÜTZ, RAUFF, *A.* **327**, 215). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 189—190°.

S. 1083, Z. 7 v. o. statt: **„Triphenyldioxazindicarbonsäure"** *lies:* **„Triphendioxazindicarbonsäure"**.

Q. *Basen $C_nH_{2n-28}N_2$ (*S. 1083—1090*).

I. *Basen $C_{20}H_{12}N_2$ (*S. 1083—1087*).

1) *$\alpha(-\alpha,\beta)$-Dinaphtazin*: (*S. 1083—1084*). Zur Bezifferung vgl.: KEHRMANN, *B.* **31**, 2411; **33**, 1542. *B.* Entsteht beim Behandeln von β-Naphtylamin mit Chlorkalk bei 40—45° (CLAUS, JAECK, D.R.P. 78748; *Frdl.* **IV**. 372; vgl. auch MEIGEN, NORMANN, *B.* **33**, 2711). Durch Erhitzen der 4,10-Disulfonsäure (s. u.) mit Zinkstaub (M., N., *B.* **33**, 2717).

4,10-Disulfonsäure $C_{20}H_{12}O_6N_2S_2$ = $HO_3S.C_{10}H_5<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}>C_{10}H_5.SO_3H$. *B.* Durch Einwirkung von Natriumhypochlorit auf eine Lösung von β-naphtylamin-6-sulfonsaurem Natrium (M., N., *B.* **33**, 2717). — Hellgrüngelbes krystallinisches Pulver. Lösung in Wasser hellgelb, in conc. Schwef säure violett. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht α,β-Naphtazin in geringer Menge.

Dinaphtoprasindon $C_{26}H_{16}ON_2$ = (Formel: C_6H_5, N, N, O)
B. Die Salze (s. u.) entstehen aus den entsprechenden Amino-Phenylisodinaphtazoniumsalzen durch Kochen mit verdunnten Mineralsäuren (KEHRMANN, SUTHERST, *B.* **32**, 945). — Blaugrune Blättchen aus Alkohol. — **Chlorid** (Oxy-Phenylisodinaphtazoniumchlorid) $C_{26}H_{17}ON_2Cl$. Chocoladenfarbene Nädelchen. In ziemlich viel Wasser oder Alkohol mit rother, in englischer Schwefelsäure mit blauvioletter, nach Wasserzusatz hellrother Farbe löslich. — **Nitrat** $C_{26}H_{17}ON_2.NO_3$. Violettbraune Nädelchen. Fast unlöslich in Wasser. — **Sulf** Braunrothe Nadeln.

Acetoxy-Phenylisodinaphtazoniumnitrat $C_{28}H_{19}O_5N_3$ = (Formel: O_3N, C_6H_5, N, N, $O.CO.CH_3$)
B. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Dinaphtoprasindon (s. o.) und Fällen der wässerigen Lösung des Acetats mit verdünnter Salpetersäure (K., S., *B.* **32**, 946). — Braunrothe messingglänzende Blättchen (aus Alkohol + Aether). Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit gelbrother Farbe und gelber Fluorescenz. — **Platinsalz des entsprechenden Chlorids** $(C_{28}H_{19}O_2N_2Cl)_2PtCl_4$. Gelbrothe goldglänzende Blättchen. Unlöslich in Wasser.

2) *s-(α,β)-Dinaphtazin* (*S. 1084*) (siehe Formel I).

Formel I. Formel II.

N-Phenyldinaphtazoniumchlorid $C_{26}H_{17}N_2Cl$ = Formel II. *B.* Durch Entamidiren seines 2-Aminoderi-

vats (Kehrmann, Sutherst, *B.* 32, 943). — Rothbraune, goldglänzende Nadeln aus Alkohol. Schwer löslich in kaltem Wasser. Lösung in englischer Schwefelsäure blau, nach Wasserzusatz orangeroth. — $(C_{26}H_{17}N_2Cl)_2PtCl_4$. Braune goldglänzende Blättchen. Unlöslich in Wasser. — Entsprechendes Nitrat. Durchscheinende orangerothe Nadeln oder grüne Körner aus Alkohol.

Naphtindonchlorid (Chlor-N-Phenylnaphtazoniumchlorid) $C_{26}H_{16}N_2Cl_2$ = B. Durch Erwärmen der Lösung von 1 Thl. Naphtindon (s. u.) in 12 Thln. $POCl_3$ mit 1 Thl. PCl_5 (O. Fischer, Hepp, *B.* 33, 1497). — Rothgelbe, grünlichschillernde Nädelchen aus Alkohol-Aether. In Wasser und Alkohol mit gelbrother Farbe und gelblichgrüner Fluorescenz leicht löslich. Lösung in conc. Schwefelsäure grünblau, in conc. Salzsäure gelb. — $FeCl_3$-Doppelsalz. Messingglänzende Krystalle aus Alkohol. — Entsprechendes Nitrat $C_{26}H_{16}ClN_2.NO_3$. Grüne Blättchen. Leicht löslich in Alkohol.

S. 1084, Z. 23 v. o. Die Structurformel muss lauten:

N-Aethyldinaphtazon, „ms-Aethyldinaphtoaposafranon" $C_{22}H_{16}ON_2$ = B. Durch 4—5-stdg. Erhitzen von Anhydro-Amino-N-Aethyl-Dinaphtazoniumhydroxyd (Spl. zu Bd. IV, S. 1214) mit Eisessig und conc. Salzsäure auf 210° (O. Fischer, Hepp, *B.* 31, 2488). — Goldglänzende Nädelchen (aus Alkohol + Wasser), die sich beim Trocknen im Xylolbade in ein bordeauxrothes Pulver verwandeln. Schmelzp.: 247°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol mit rosenrother Farbe und feuerrother Fluorescenz. Die blaue Lösung in conc. Schwefelsäure lässt rothes Licht durch, wird beim mässigen Verdünnen mit Wasser roth mit grüner Fluorescenz. — Chlorhydrat. Rothe Krystalle. Wird von Wasser zerlegt. Die rothe alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von conc. Salzsäure gelb.

***Naphtindon, Dinaphtoaposafranon** (zur Bezeichnung vgl. O. F., H., *B.* 31, 2486) $C_{26}H_{16}ON_2$ = (*S. 1084*). Liefert durch Erwärmen mit $POCl_3$ + PCl_5 Chlor-N-Phenylnaphtazoniumchlorid (s. o.) (O. F., H., *B.* 33, 1497).

S. 1084, Z. 1 v. u. Die Structurformel muss lauten:

S. 1085, Z. 5 v. o. Die Structurformel muss lauten:

S. 1085, Z. 17 v. u. Die Structurformel muss lauten:

3) ***α,β,β',β'-Dinaphtazin, lin.-ang. Naphtazin*** $C_{20}H_{12}N_2$ = (*S. 1085*). B. Aus lin.-ang. Dihydronaphtazin (S. 728) durch Oxydation mit der berechneten Menge $K_2Cr_2O_7$ (Hinsberg, *A.* 319, 265). — Braunrothe Nädelchen (aus Chloroform). Schmelzpunkt: 247° (uncorr.). Mässig löslich in heissem Chloroform,

Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol, löslich in Vitriolöl mit gelber Farbe. Liefert beim Erwärmen mit salzsaurem Zinnchlorür ein chinhydronähnliches Product, beim Einleiten von H_2S in die alkoholisch-ammoniakalische Lösung das Dihydronaphtazin. Ist beständig gegen conc. Salzsäure und Anilin und giebt mit Benzolsulfinsäure kein Sulfon.

4) * ***Phenanthrophenazin, Diphenylenchinoxalin*** (*S. 1085 bis — 1086*) s. Formel I. **1,4-Dibromphenanthrophenazin** $C_{20}H_{10}N_2Br_2$ = Formel II. *B.* Durch Mischen einer alkoholischen Lösung von 0,2 g 3,6-Dibrom-o-Phenylendiamin (S. 361) mit der berechneten Menge Phenanthrenchinon (Spl. Bd. III, S. 315) in heissem Eisessig (CALBANE, WHEELER, *Am* **22**, 457). — Seidige gelbe Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 297°. Unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Alkohol, löslich in Benzol und Chloroform.

Formel I.

Formel II.

$$\begin{matrix} Br \\ \cdot N:C.C_6H_4 \\ \cdot N:C.C_6H_4 \\ Br \end{matrix}$$

7-Nitrophenanthrophenazin $C_{20}H_{11}O_2N_3 = \begin{matrix} C_6H_4 —— C:N \\ C_6H_3(NO_2).C:N \end{matrix}{>}C_6H_4$. *B.* Durch ½-stdg. Kochen von 3-Nitrophenanthrenchinon (Spl. Bd. III, S. 316) mit o-Phenylendiamin-Chlorhydrat in Alkohol (J. SCHMIDT, KÄMPF, *B.* **35**, 3120). — Grünlichgelbe Nadeln. Schmelzp.: 252—253°.

Phenanthrophenazinsulfonsäure(7) $C_{20}H_{12}O_3N_2S = \begin{matrix} C_6H_4.C:N \\ SO_3H.C_6H_3.C:N \end{matrix}{>}C_6H_4$. — Kaliumsalz $K.C_{20}H_{11}O_3N_2S$. *B.* Aus phenanthrenchinon-3-sulfonsaurem Kalium (Spl. Bd. III, S. 319) und o-Phenylendiamin in essigsaurer Lösung (WERNER, *A.* **321**, 351). Gelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser und Eisessig. Verändert sich beim Aufbewahren sowie beim Behandeln mit Eisessig und Wasser.

7-Oxyphenanthrophenazin $C_{20}H_{12}ON_2 = \begin{matrix} C_6H_4.C:N \\ HO.C_6H_3.C:N \end{matrix}{>}C_6H_4$. *B.* Aus Acetoxyphenanthrophenazin (s. u.) beim Verseifen mittels alkoholischen Kalis (W., *A.* **322**, 144). — Gelbes Krystallpulver (aus Pyridin + Wasser). Schmilzt noch nicht bei 340°. Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

7-Acetoxyphenanthrophenazin $C_{22}H_{14}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_4.C:N \\ CH_3.CO.O.C_6H_3.C:N \end{matrix}{>}C_6H_4$. *B.* Aus 3-Acetoxyphenanthrenchinon (Spl. Bd. III, S. 317, Z. 17 v. u.) in essigsaurer Lösung beim Erwärmen mit einer alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. o-Phenylendiamin (W., *A.* **322**, 141). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol und Benzol). Schmelzp.: 223—225°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol und Aceton, sehr wenig in Aether.

7-Benzoyloxyphenanthrophenazin $C_{27}H_{16}O_2N = N_2C_{20}H_{11}.O.CO.C_6H_5$. *B.* Man versetzt eine warme Lösung von 1 Mol. Gew. 3 Benzoyloxyphenanthrenchinon (Spl. Bd. III, S. 317, Z. 11 v. u.) in viel Eisessig mit einer alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. o-Phenylendiamin (W., *A.* **322**, 144). — Blättchen oder amorphes gelbes Pulver (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 234—236°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

Dimethoxyphenanthrophenazin $C_{22}H_{16}O_2N_2 = (CH_3.O)_2C_6H_2(N_2)C_{14}H_8$. *B.* Durch Einwirkung von Phenanthrenchinon (Spl. Bd. III, S. 315) auf o-Veratrylendiamin (Spl. Bd. II, S. 561, Z. 17 v. u.) (MOCKET, *C. r.* **125**, 33). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 255°. Giebt mit H_2SO_4 eine violette Lösung.

Diäthoxyphenanthrophenazin $(C_2H_5.O)_2C_6H_2(N_2)C_{14}H_8$ *s. Hptw. Bd. III, S. 445, Z. 15 v. u.*

***N-Phenylphenanthrophenazoniumhydroxyd** $C_{26}H_{18}ON_2$ (*S. 1086*). Constitution der Salze (**Flavinduliniumsalze**): $C_6H_4{<}\begin{matrix} N —— C.C_6H_4 \\ N(C_6H_5)(Ac):C.C_6H_4 \end{matrix}$ (KEHRMANN, *B.* **31**, 980);

Constitution der freien Base (Pseudobase): $\begin{matrix} & :N —— C.C_6H_4 \\ H \\ HO & .N(C_6H_5).C.C_6H_4 \end{matrix}$ (?) (HANTZSCH, OSSWALD, *B.* **33**, 296, 315). {*B.* .... (HINSBERG, GARFUNKEL, *A.* **292**. 266}; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 79570; *Frdl.* **IV**, 399). — Durch Einwirkung von Ammoniak, primären

oder secundären Aminen unter Durchleiten von Luft entstehen rosindulinartige Farbstoffe (K., WALTY, D.R.P. 97639; *C.* 1898 II, 691). Nitrirung: K., EICHLER, *B.* 34, 1213. Liefert mit Acetessigester, dessen Substitutionsproducten, Cyanessigester, Malonester, Malonitril, Acetylaceton, Desoxybenzoïn, Benzylcyanid und ähnlichen Substanzen — auch mit Resorcin und Phloroglucin — in alkoholisch-alkalischer Lösung intensiv (meist grün) gefärbte Producte (SACHS, *B.* 31, 3073). — Flavinduliniumchlorid $C_{26}H_{17}N_2Cl$. μ_∞ bei 25°: 97,0 (HA., O., *B.* 33, 314).

3-Chlorflavinduliniumhydroxyd $C_{26}H_{17}ON_2Cl$ = $Cl \cdot C_6H_3 \begin{cases} \cdot N \text{———} C.C_6H_4 \\ \cdot N(C_6H_5)(OH):C.C_6H_4 \end{cases}$. *B.* Durch 24-stdg. Einwirkung von 8,2 g Phenanthrenchinon (Spl. Bd. III, S. 315) auf 10 g salzsaures 2-Amino-5-Chlordiphenylamin (S. 362) und Zerlegen des sich abscheidenden Chlorids mit Ammoniak (K., HIBY, *B.* 34, 1086). — Gelbgrüner Niederschlag. Schwer löslich. Bei der Einwirkung von Aminen in alkoholischer Lösung wird das Cl-Atom leicht gegen die Aminreste ausgetauscht. — Chlorid $C_{26}H_{16}N_2Cl.Cl$. Rothgelbe Krystalle aus Alkohol. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit orangerother Farbe. Lösung in conc. Schwefelsäure violett, auf Zusatz von Wasser roth, dann blau. — Nitrat $C_{26}H_{16}N_2Cl.NO_3$. Grünglänzende blutrothe Prismen aus Alkohol. Schwer löslich in Wasser.

2-Nitroflavinduliniumchlorid $C_{26}H_{16}O_2N_3Cl$ = $O_2N \cdot C_6H_3 \begin{cases} \cdot N \text{———} C.C_6H_4 \\ \cdot N(C_6H_5)(Cl):C.C_6H_4 \end{cases}$. *B.* Aus 2-Amino-4-Nitrodiphenylamin (S. 363) und Phenanthrenchinon (Spl. Bd. III, S. 315) in Alkohol-Eisessig + einigen Tropfen Salzsäure (K., STOFFEL, *B.* 33, 399). — Nädelchen. Leicht löslich in Wasser. Lösung in conc. Schwefelsäure fuchsinroth, auf Wasserzusatz gelbroth. Liefert in alkoholisch-alkalischer Lösung mit NH_3 oder Aminen keine Substitutionsproducte. — $(C_{26}H_{16}O_2N_3Cl)_2PtCl_4$. Gelbrothe krystallinische Flocken. — Entsprechendes Nitrat $C_{26}H_{16}O_2N_3.NO_3$. Rothbraune Prismen aus Alkohol. Kaum löslich in Wasser. — Entsprechendes Dichromat $(C_{26}H_{16}O_2N_3)_2Cr_2O_7$. Gelbrothe Flocken.

6(?)-Nitroflavinduliniumnitrat $C_{26}H_{16}O_2N_3.NO_3$ = $NO_2.C_{14}H_7{<}{N \atop N}{>}C_6H_4$ (am N: H_5C_6, NO_3). *B.* Durch Eintragen von 5 g Flavinduliniumnitrat in 20 ccm stärkster abgeblasener Salpetersäure unter Eiskühlung (K., E., *B.* 34, 1213). — Strohgelbe Prismen. Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol. Wird von siedendem Wasser zersetzt. Lösung in conc. Schwefelsäure schmutzig blutroth, nach Zusatz von Wasser citronengelb.

x-Nitroflavinduliniumchlorid $C_{26}H_{16}O_2N_3Cl$ = $NO_2.C_{14}H_7{<}{N \atop N}{>}C_6H_4$ (am N: Cl, C_6H_5). *B.* Aus dem bei 161° schmelzenden Mononitrophenanthrenchinon (Spl. Bd. III, S. 316) und salzsaurem Phenyl-o-Phenylendiamin (S. 362) in Eisessig (KE., KIKINE, *B.* 32, 2634; KI., *Ж.* 32, 180; *C.* 1900 II, 117). — Bernsteingelbe Prismen (aus wenig Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_{26}H_{16}O_2N_3Cl)_2PtCl_4$. Rothgelber krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — Entsprechendes Dichromat $(C_{26}H_{16}O_2N_3)_2Cr_2O_7$. Rothgelber flockiger Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser.

6,11-Dinitroflavinduliniumchlorid $C_{26}H_{15}O_4N_4Cl$ = [Strukturformel: Phenanthrenkern mit zwei NO_2, N, N·, Cl, C_6H_5]. *B.* Aus 2,7-Dinitrophenanthrenchinon (Spl. Bd. III, S. 316) und salzsaurem Phenyl-o-Phenylendiamin (S. 362) in Eisessig (KE., KI., *B.* 32, 2636; KI., *Ж.* 32, 177; *C.* 1900 II, 117). — Citronengelbe prismatische Kryställchen aus Eisessig. Leicht löslich in Wasser und heissem Eisessig, ziemlich leicht in siedendem Alkohol.

* ***Verbindungen*** $C_{20}H_{12}O_2N_2$ (*S. 1087*). a) * Difurylnaphtochinoxalin (*S. 1087*). **Phenyldifurylnaphtochinoxaliniumhydroxyd** s. *Hptw. Bd. IV, S. 1080, Z. 10 v. u.*

2. *Basen $C_{21}H_{14}N_2$ (*S. 1087*).

1) * ***2-Methylphenanthrophenazin*** $C_{14}H_8{<}{N \atop N}{>}C_6H_3 \cdot CH_3$ (*S. 1087*). Azin aus

Acetylmethylmorpholchinon und o-Toluylendiamin $C_{26}H_{18}O_3N_2$ = $\overset{CH_3.O}{CH_3.CO.O}>C_{14}H_6<\overset{N}{\underset{N}{}}>C_6H_3.CH_3$ *s. Spl. Bd. III, S. 322.*

Azin aus Benzoylmethylmorpholchinon und o-Toluylendiamin $C_{31}H_{22}O_3N_2$ = $\overset{CH_3.O}{C_6H_5.CO.O}>C_{14}H_6<\overset{N}{\underset{N}{}}>C_6H_3.CH_3$ *s. Spl. Bd. III, S. 322.*

Azin aus Morphenolchinon und o-Toluylendiamin $C_{21}H_{12}O_2N_2$ = $CH_3.C_6H_3<\overset{N}{\underset{N}{}}>C_{14}H_6(OH)>O$ *s. Spl. Bd. III, S. 322.*

Azine aus Thebaolchinon bezw. Thebaolchinonacetat und o-Toluylendiamin *s. Hptw. Bd. IV, S. 1087, Z. 8 und 3 v. u.*

3) ***1-Methylphenanthrophenazin*** s. Formel I. **1-Methyl-4-Methoxyphenanthrazin** $C_{22}H_{16}ON_2$ = Formel II. *B.* Aus 2,3-Diaminokresol(4)-Methyläther und Phenanthrenchinon (Spl. Bd. III, S. 315) in Eisessig-Alkohol (KAUFLER, WENZEL, *B.* **34**, 2240). — Hellgelbe Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 265–268°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Aether.

Formel I. Formel II.

4) ***Benzenyl-9,10-Diaminophenanthren*** $\overset{C_6H_4.C.NH}{C_6H_4.C-N}>C.C_6H_5$. **p-Oxybenzenyl-9,10-Diaminophenanthren** $C_{21}H_{14}ON_2$ = $\overset{C_6H_4.C.NH}{C_6H_4.C-N}>C.C_6H_4.OH$ *und sein* **Acetat**, *s. Hptw. Bd. III, S. 447, Z. 18–27 v. o.*

3. *Basen $C_{22}H_{14}N_2$ (*S. 1088*).

1) * ***Di-β-naphtalazin*** (*S. 1088*). *Der Artikel* „**Diacetylderivat**" (*S. 1088, Z. 5–8 v. o.*) *ist zu streichen.*

3) * ***Base*** $C_{22}H_{16}N_2$ (*S. 1088, Z. 16–26 v. o.*). *Der Artikel ist hier zu streichen. Vgl. Spl. Bd. II, S. 342, Z. 11 v. o.*

4) ***Di-α-naphtalazin*** $C_{10}H_7.CH:N.N:CH.C_{10}H_7$ *s. Spl. Bd. III, S. 48, Z. 4 v. o.*

5) ***1,2-Dimethylphenanthrophenazin:*** *B.* Durch Einwirkung von 3,4-Diaminoxylol(1,2) (S. 417) auf Phenanthrenchinon (Spl. Bd. III, S. 315) in Eisessiglösung (NÖLTING, THESMAR, *B.* **35**, 641). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 223–224°. Schwer löslich in organischen Mitteln.

Formel I. Formel II.

6) ***1,3-Dimethylphenanthrophenazin*** siehe Formel I. Gelbliche Nadeln. Schmelzpunkt: 206–207°. Löslich in Eisessig (NÖLTING, THESMAR, *B.* **35**, 642).

7) ***1,4-Dimethylphenanthrophenazin*** siehe Formel II. Gelbliche Nadeln. Schmelzpunkt: 285–286° (NÖLTING, THESMAR, *B.* **35**, 642).

8) ***2,3-Dimethylphenanthrophenazin*** $C_{14}H_8<\overset{N}{\underset{N}{}}>C_6H_2(CH_3)_2$. Bräunliche gelbe Blätter. Schmelzp.: 291–292°. Sehr wenig löslich (NÖLTING, THESMAR, *B.* **35**, 642).

4. *Basen $C_{23}H_{18}N_2$ (*S. 1088*).

3) ***3'-Amino-9-Phenyl-Dihydro-1,2-naphtacridin:*** **3'-Dimethylamino-9-Phenyl-Dihydro-1,2-naphtacridin** $C_{25}H_{22}N_2$ = $C_{10}H_6<\overset{CH(C_6H_5)}{NH}>C_6H_3.N(CH_3)_2$. *B.* Aus m-Aminodimethylanilin (S. 370), Benzaldehyd und β-Naphtol bei 170–180° (ULLMANN, ROZENBAND, *B.* **35**, 326).

Krystallpulver aus Benzol. Schmelzp.: ca. 230°. Leicht löslich in siedendem Benzol, schwer in Alkohol. Wird beim Durchleiten von Luft durch die essigsaure Lösung langsam, durch $FeCl_3$ rasch zum entsprechenden Acridinderivat (S. 736) oxydirt.

5. *Basen $C_{24}H_{20}N_2$ (*S. 1089*).

3) ***2'-Methyl-3'-Amino-9-Phenyl-Dihydro-1,2-naphtacridin:***

$CH(C_6H_5)$ — NH — $\cdot CH_3$ — NH_2

B. Aus Benzaldehyd, m-Toluylendiamin (S. 397) und β-Naphtol bei 200—205°; ferner aus 3,3'-Dimethyl-4,6,4',6'-Tetraamino-Diphenylmethan (Spl. zu Bd. IV, S. 1277) und β-Naphtol bei 190° (Ullmann, Racovitza, Rozenband, *B.* **35**, 319). — Weisse Krystalle (aus siedendem Anilin). Schmelzp.: 271° (unscharf). Löslich in siedendem Aceton, Benzol und Anilin, unlöslich in Alkohol und Aether. Geht beim Liegen an der Luft, rascher durch $FeCl_3$ in das Acridinderivat (S. 737) über.

2'-Methyl-3'-Methylamino-9-Phenyl-Dihydronaphtacridin $C_{25}H_{22}N_2$ = $C_{10}H_6<^{CH(C_6H_5)}_{NH}>C_6H_2(CH_3).NH.CH_3$. *B.* Aus 2-Methylamino-4-Aminotoluol (S. 398), Benzaldehyd und β-Naphtol bei 200° (U., Ro., *B.* **35**, 328). — Weisses Pulver. Schmelzp.: 247°. Schwer löslich in siedendem Alkohol mit schwachgelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz.

2'-Methyl-3'-Dimethylamino-9-Phenyl-Dihydronaphtacridin $C_{26}H_{24}N_2$ = $NC_{24}H_{18}[N(CH_3)_2]$. *B.* Aus 2-Dimethylamino-4-Aminotoluol (S. 398), Benzaldehyd und β-Naphtol bei 220° (U., Mühlbacher, *B.* **35**, 333). — Weisse Krystallkörner. Schmelzp.: 238°. Löslich in siedendem Alkohol oder Benzol mit gelber Farbe und blauer Fluorescenz. Wird durch $FeCl_3$ oxydirt.

2'-Methyl-3'-Aethylamino-9-Phenyl-Dihydronaphtacridin $C_{26}H_{24}N_2$ = $NC_{24}H_{18}(NH.C_2H_5)$. *B.* Aus 2-Aethylamino-4-Aminotoluol (Hptw. Bd. IV, S. 601, Z. 12 v. u.), Benzaldehyd und β-Naphtol bei 220—230° (U., M., *B.* **35**, 330). — Krystallpulver. Schmelzp.: 227°. Schwer löslich in siedendem, unlöslich in kaltem Alkohol. Wird durch $FeCl_3$ oxydirt.

2'-Methyl-3'-Diäthylamino-9-Phenyl-Dihydronaphtacridin $C_{28}H_{28}N_2$ = $NC_{24}H_{18}[N(C_2H_5)_2]$. *B.* Aus 2-Diäthylamino-4-Aminotoluol (S. 399), Benzaldehyd und β-Naphtol bei 150—180° (U., M., *B.* **35**, 335). — Krystallpulver (aus Benzol-Ligroïn). Schmelzp.: 186°. Löslich in Alkohol und Aether mit intensiv blauer Fluorescenz.

2',10-Dimethyl-3'-Acetamino-9-Phenyl-9-Oxy-Dihydro-1,2-naphtacridin *s. S. 738.*

4) ***3,3'-Diphenyl-4,4'-Diaminobiphenyl, Diphenylbenzidin***

$H_2N\cdot C_6H_3(C_6H_5)$—$C_6H_3(C_6H_5)\cdot NH_2$. *B.* Aus o-Hydrazobiphenyl (Spl. zu Bd. IV, S. 1504) durch warme Salzsäure (Friebel, Rassow, *J. pr.* [2] **63**, 460). Aus o-Azoxybiphenyl (Spl. zu Bd. IV, S. 1341) durch alkoholisches Zinnchlorür (F., R.). — Blätter (aus Alkohol durch Wasser). Schmelzp.: 151°. Leicht löslich in organischen Mitteln. Giebt mit CS_2 und Natronlauge eine gelbe unlösliche Verbindung vom Schmelzp.: 195—196°. — $C_{24}H_{20}N_2.2HCl$. Nadeln aus Salzsäure. Schwer löslich in Wasser. — $C_{24}H_{20}N_2.H_2PtCl_6$. Blättchen.

Diacetylderivat $C_{28}H_{24}O_2N_2$ = $C_{24}H_{18}N_2(CO.CH_3)_2$. *B.* Durch Thioessigsäure (Spl. Bd. I, S. 453) bei 100° (F., R., *J. pr.* [2] **63**, 462). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 245—246°.

6. *Basen $C_{25}H_{22}N_2$ (*S. 1089*).

1) ****Benzalbismethylketol*** $C_6H_5.CH\left[H_3C.C<^{C-}_{HN}>C_6H_4\right]_2$ (*S. 1089*). **o-Chlorbenzalbismethylketol** $C_{25}H_{21}N_2Cl$ = $Cl.C_6H_4.CH(C_9H_8N)_2$. Nädelchen. Schmelzp.: 240° (Freund, Lebach, *B.* **36**, 309).

o-Nitrobenzalbismethylketol $C_{25}H_{21}O_2N_3$ = $O_2N.C_6H_4.CH(C_9H_8N)_2$. *B.* Aus Methylketol (S. 158) und ½ Mol.-Gew. o-Nitrobenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 9) (F., L., *B.* **36**, 309; v. Walther, Clemen, *J. pr.* [2] **61**, 260). — Gelbliche Nädelchen. Schmelzpunkt: 244° (F., L.); 229° (v. W., C.) Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Aether, Chloroform und Petroleumäther.

p-Nitrobenzalbismethylketol $C_{25}H_{21}O_2N_3 = O_2N.C_6H_4.CH(C_9H_8N)_2$. Hellgelbe Nadeln oder Schuppen. Schmelzp.: 235° (F., L., *B.* 36, 309); 236° (v. W., C., *J. pr.* [2] 61, 259). — Leicht löslich in Alkohol, schwer in Petroleumäther.

Benzalbisnitromethylketol $C_{25}H_{20}O_4N_4 = C_6H_5.CH\left[C\begin{smallmatrix}C.CH_3 \\ \diagdown NH \\ C_6H_3.NO_2\end{smallmatrix}\right]_2$. *B.* Aus Bz-Nitro-2-Methylindol (S. 159) und Benzaldehyd (v. W., C., *J. pr.* [2] 61, 275). — Gelbe Mikrokrystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 251°.

p-Dimethylaminobenzalbismethylketol $C_{27}H_{27}N_3 = (CH_3)_2N.C_6H_4.CH(C_9H_8N)_2$. *B.* Aus Dimethyl-p-Aminobenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 13) und 2 Mol.-Gew. Methylketol (S. 158) (F., L., *B.* 36, 309). — Nadeln. Schmelzp.: 226°.

o-Chlor-p-dimethylaminobenzalbismethylketol $C_{27}H_{26}N_3Cl = (CH_3)_2N.C_6H_3Cl.CH(C_9H_8N)_2$. *B.* Aus 2-Chlor-4-Dimethylaminobenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 14) und 2 Mol.-Gew. Methylketol (S. 158) (F., L., *B.* 36, 309). — Nädelchen. Schmelzp.: 236°.

o-Oxybenzalbismethylketol $C_{25}H_{22}ON_2 = HO.C_6H_4.CH(C_9H_8N)_2$. *B.* Aus Methylketol (S. 158) und Salicylaldehyd in absolutem Alkohol beim Stehen (v. Walther, Clemen, *J. pr.* [2] 61, 258). — Weisses Krystallpulver aus Benzol. Schmelzp.: 224°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, unlöslich oder schwer löslich in Wasser, Ligroin und Chloroform.

m-Oxybenzalbismethylketol $C_{25}H_{22}ON_2 = HO.C_6H_4.CH(C_9H_8N)_2$. Krystallinisch. Schmelzp.: 222° (Freund, Lebach, *B.* 36, 309).

p-Methoxybenzalbismethylketol $C_{26}H_{24}ON_2 = CH_3O.C_6H_4.CH(C_9H_8N)_2$. *B.* Aus Methylketol (S. 158) und Anisaldehyd (Spl. Bd. III, S. [illegible]) in absolutem Alkohol bei längerem Stehen (v. W., C., *J. pr.* [2] 61, 257). — Schwach rothes mikrokrystallinisches Pulver aus Alkohol. Schmelzp.: [illegible]°. Fast unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol.

3) *1-Methyl-3-Tertiärbutylphenanthrophenazin:* $C_{14}H_8\langle\begin{smallmatrix}N \\ N\end{smallmatrix}\rangle C_6H_2(CH_3).C(CH_3)_3$. Schmelzp.: 153° (Bamberger-Tschirner, *B.* 30, 303).

7. *Basen $C_{28}H_{22}N_2$ (*S. 1089*).

2) ***p-Isopropylbenzyliden-Bismethylketol*** $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH\left[-C\begin{smallmatrix}C.CH_3 \\ \diagdown NH \\ C_6H_4\end{smallmatrix}\right]_2$. *B.* Aus Methylketol (S. 158) und Cuminol (Spl. Bd. III, S. 43) in absolutem Alkohol beim Stehen (v. Walther, Clemen, *J. pr.* [2] 61, 259). — Weisses mikrokrystallinisches Pulver aus Alkohol. Schmelzp.: 220°. Unlöslich in Wasser und Petroleumäther, leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig und Benzol.

B. *Basen $C_nH_{2n-20}N_2$ (*S. 1090—1091*).

1. *Basen $C_{22}H_{14}N_2$ (*S. 1090*).

β-Naphtazoxim $C_{22}H_{14}ON_2 = C_{10}H_7.C\begin{smallmatrix}N.O \\ N\end{smallmatrix}C.C_{10}H_7$ s. *Hptw. Bd. II, S. 1455.*

2. *3'-Amino-9-Phenyl-1,2-Naphtacridin (*S. 1090*)

$C_{23}H_{16}N_2$ = [illegible]

3'-Dimethylamino-9-Phenyl-1,2-Naphtacridin $C_{25}H_{20}N_2 = C_{10}H_6\langle\begin{smallmatrix}C(C_6H_5) \\ N\end{smallmatrix}\rangle C_6H_3.N(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation der entsprechenden Hydroacridinverbindung (S. 734—735) mit $FeCl_3$ + HCl in alkoholischer Lösung (Ullmann, Rozenband, *B.* 35, 327). — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 216°. Löslich in Alkohol und Benzol mit orangegelber bis gelber Farbe und grüner bis blaugrüner Fluorescenz. — $C_{25}H_{20}N_2.HCl$. Ziegelrothe Nadeln. Löslich in siedendem Wasser unter [illegible] Dissociation. Löslich in verdünnter Essigsäure mit blaustichigrother Farbe. — $(C_{25}H_{20}N_2.HCl)_2PtCl_4$. [illegible] Pulver.

3'-Anilino-9-Phenyl-1,2-Naphtacridin $C_{29}H_{20}N_2 = NC_{23}H_{14}(NH.C_6H_5)$. *B.* Aus m-Aminodiphenylamin (Hptw. Bd. IV, S. 571, Z. 6 v. u.), Benzaldehyd und β-Naphtol neben einer schwach basischen Verbindung (U., R., *B.* 35, 327). — Gelbbraune Krystalle

aus Benzol. Schmelzp.: 220—222°. Die alkoholische Lösung ist gelbstichiger als die des Dimethylaminoderivats (S. 736).

3. *Basen $C_{24}H_{18}N_2$ (*S. 1090*).

1) ***Diphenyldihydronaphtochinoxalin*** (*S. 1090*). *Als* **Derivate** *sind den neueren Anschauungen zufolge auch die im Hptw. Bd. IV, S. 1092, Z. 33, 24 und 12 v. u. aufgeführten Hydroxyde zu formuliren; z. B. erhält die erste dieser Verbindungen die Formel* $C_{10}H_6<^{N=\!=\!=C.C_6H_5}_{N(C_6H_5).C(OH)C_6H_5}$.

2) ***2'-Methyl-3'-Amino-9-Phenyl-1,2-Naphtacridin:***

B. Durch Oxydation der entsprechenden Dihydroverbindung (S. 735) mit $FeCl_3$ in Alkohol (Ullmann, Racovitza, Rozenband, *B.* **35**, 320; D.R.P. 108273, 127586; *C.* **1900** I, 1080; **1902** I, 840). — Citronengelbe Nadeln aus Anilin. Schmelzp.: 276°. Schwer löslich in Alkohol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Durch HCl nimmt letztere zu, die Farbe schlägt dabei in Orange um. — $C_{24}H_{18}N_2.HCl$. Rubinrothe Krystalle. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, löslich in verdünnter Essigsäure und Alkohol mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz.

2'-Methyl-3'-Methylamino-9-Phenyl-1,2-Naphtacridin $C_{25}H_{20}N_2 = NC_{24}H_{16}(NH.CH_3)$. *B.* Durch Oxydation der entsprechenden Dihydroverbindung (S. 735) mit $FeCl_3$ in alkoholischer Lösung (U., Ro., *B.* **35**, 329; D.R.P. 128754; *C.* **1902** I, 610). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 270°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol mit gelber Farbe und grüner bezw. blaugrüner Fluorescenz, unlöslich in Ligroïn. — $C_{25}H_{20}N_2.HCl$. Orangerothe Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Leicht löslich in Alkohol mit orangegelber Farbe. Färbt tannirte Baumwolle orange.

2'-Methyl-3'-Dimethylamino-9-Phenyl-1,2-Naphtacridin $C_{26}H_{22}N_2 = NC_{24}H_{16}[N(CH_3)_2]$. *B.* Durch Oxydation der entsprechenden Dihydroverbindung (S. 735) mit $FeCl_3$ in alkoholischer Lösung (U., Mühlhauser, *B.* **35**, 333). — Orangegelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 210°. Leicht löslich in heissem Alkohol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, löslich in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — $C_{26}H_{22}N_2.HCl$. Granatrothe Nadeln. Löslich in heisser verdünnter Essigsäure mit orangerother Färbung, in siedendem Wasser unter Zersetzung löslich. Die alkoholische Lösung fluorescirt grün. — $C_{26}H_{22}N_2.HNO_3$. Scharlachrothe Blättchen. Sehr wenig löslich in heissem Wasser.

2'-Methyl-3'-Aethylamino-9-Phenyl-1,2-Naphtacridin $C_{26}H_{22}N_2 = NC_{24}H_{16}(NH.C_2H_5)$. *B.* Durch Oxydation der entsprechenden Dihydroverbindung (S. 735) mit $FeCl_3$ und HCl in Alkohol und Eisessig (U., M., *B.* **35**, 330). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 258°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol mit gelber Farbe und grüner bis blaugrüner Fluorescenz. Löslich in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Durch Wasser wird die Lösung erst gelb, dann roth und scheidet schliesslich das Sulfat ab. — $C_{26}H_{22}N_2.HCl$. Rothe Nadeln (aus Alkohol und verdünnter Essigsäure). Löslich in verdünnter Essigsäure mit Orangefarbe und grüner Fluorescenz, unlöslich in Wasser. Durch Kochen mit Wasser erfolgt Dissociation. — $C_{26}H_{22}N_2.HNO_3$. Hellrothe Blättchen. Löslich in heissem Alkohol, sonst sehr wenig löslich.

2'-Methyl-3'-Diäthylamino-9-Phenyl-1,2-Naphtacridin $C_{28}H_{26}N_2 = NC_{24}H_{16}[N(C_2H_5)_2]$. *B.* Durch Oxydation der entsprechenden Dihydroverbindung (S. 735) mit $FeCl_3$ (U., M., *B.* **35**, 336). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 200—201°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, ebenso in conc. Schwefelsäure, in Eisessig mit orangerother Farbe. — $C_{28}H_{26}N_2.HBr$. Bordeauxrothe Blättchen.

2'-Methyl-3'-Benzylamino-9-Phenyl-1,2-Naphtacridin $C_{31}H_{24}N_2 = NC_{24}H_{16}(NH.CH_2.C_6H_5)$. *B.* Man condensirt 2-Benzylamino-4-Aminotoluol (S. 400), Benzaldehyd und β-Naphtol bei 180° und oxydirt die gebildete Leukobase mit $FeCl_3$ oder Brom (U., Grether, *B.* **35**, 339). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 302°. Löslich in Benzol, sehr wenig löslich in Alkohol mit gelber Farbe und grüner bezw. blaugrüner Fluorescenz, leicht in Anilin und Nitrobenzol. — $C_{31}H_{24}N_2.HCl$. Dunkelrothe Prismen aus Alkohol. Löslich in Eisessig und Alkohol mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz. — $C_{31}H_{24}N_2.HBr$. Dunkelrothe Krystalle. Schwer löslich.

2'-Methyl-3'-Acetamino-9-Phenyl-1,2-Naphtacridin $C_{26}H_{20}ON_2 = C_{24}H_{16}N(NH.CO.CH_3)$. *B.* Aus dem Chlorhydrat der Aminoverbindung (s. o.) und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat (Ullmann, Racovitza, Rozenband, *B.* **35**, 322; vgl. D.R.P. 118439; *C.* **1901** I, 654). — Gelbe Nadeln (aus siedendem Alkohol).

Schmelzp.: 265°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol mit [illegible] Farbe, unlöslich in Ligroin.

2′.10-Dimethyl-3-Amino-9-Phenyl-1.2-Naphtacridiniumhydroxyd $C_{25}H_{22}ON_2$ $= C_{10}H_6<^{C(C_6H_5)}_{N(CH_3)(OH)}>C_6H_2<^{CH_3}_{NH_2}$. *B.* Das Chlorhydrat entsteht durch Kochen der Acetylverbindung (s. u.) mit conc. Salzsäure, das Sulfat aus 2′-Methyl-3-Amino-9-Phenylnaphtacridin + Dimethylsulfat (Hptw. Bd. I, S. [illegible]) (ULLMANN, RACOVITZA, ROZENBAND, *B* 35, [illegible]). — Chlorid $C_{25}H_{21}N_2Cl$. Rothe Nadeln. Löslich in Wasser mit orangerother Farbe. — $(C_{25}H_{21}N_2)_2PtCl_6$. Orangefarbener Niederschlag. — Nitrat $C_{25}H_{21}N_2.NO_3$. Rothe Krystalle. Schwer löslich in Wasser. NaOH bewirkt in der wässerigen Lösung zuerst Entfärbung und dann Abscheidung eines [illegible] Niederschlags. — Dichromat $(C_{25}H_{21}N_2)_2Cr_2O_7$. [illegible] Pulver.

2′.10-Dimethyl-3-Acetamino-9-Phenyl-1.2-Naphtacridiniumhydroxyd $C_{27}H_{24}O_2N_2 = C_{10}H_6<^{C(C_6H_5)}_{N(CH_3)(OH)}>C_6H_2<^{CH_3}_{NH.CO.CH_3}$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht aus Methyl-Acetamino-Phenylnaphtacridin (S. 737) und Dimethylsulfat (Hptw. Bd. I, S. [illegible]) in Nitrobenzol (U., RA., Ro., *B* 35, [illegible]). — Chlorid $C_{27}H_{23}ON_2Cl$. *B.* Aus dem Sulfat und NaCl in wässeriger Lösung. Orangegelbe Krystalle. Löslich in heissem Wasser und Alkohol mit grüner Fluorescenz. Die wässerige Lösung schmeckt bitter und wird durch Na_2CO_3 nicht, wohl aber durch conc. Ammoniak gefällt unter Bildung des entsprechenden Naphtacridols (s. u.); durch conc. Salzsäure wird Dimethyl-Amino-Phenylnaphtacridiniumchlorid (s. o.) gebildet. Die alkoholische Lösung wird durch Na_2CO_3 erst roth und dann unter Abscheidung eines weissen Niederschlags entfärbt. — $(C_{27}H_{23}ON_2)_2PtCl_6$. Gelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — Dichromat $(C_{27}H_{23}ON_2)_2Cr_2O_7$. Rothes Pulver.

2′.10-Dimethyl-3-Acetamino-9-Phenyl-1.2-Naphtacridol, 2′.10-Dimethyl-3′-Acetamino-9-Phenyl-9-Oxy-Dihydro-1.2-naphtacridin $C_{27}H_{24}O_2N_2 =$ $C_{10}H_6<^{C(C_6H_5)(OH)}_{N(CH_3)}>C_6H_2<^{CH_3}_{NH.CO.CH_3}$. *B.* Aus Dimethyl-Acetamino-Phenylnaphtacridiniumchlorid (s. o.) und NH_3 in alkoholischer Lösung (U., RA., Ro., *B* 35, 323). — Rosagefärbte Blättchen aus Xylol. Schmelzp.: 210° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Anilin und Nitrobenzol, unlöslich in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen der Xylol- oder Toluol-Lösung finden Farbenerscheinungen statt. Löslich in Eisessig mit gelber Farbe. Die Lösung wird durch Wasser oder Na_2CO_3 nicht getrübt. Durch HCl erfolgt Rückführung in das ursprüngliche Chlorid.

3) **Basen** $C_{10}H_6<^{NH}_{CH_2}>C:C<^{NH}_{CH_2}>C_{10}H_6$. **Diketoderivate** *s. Naphtalinindigo, Spl. Bd. II, S. 992.*

7. *Basen $C_nH_{2n-20}N_2$ (*S. 1091*).

4) ***2,3,5,6-Tetraphenylpiperazin*** $\begin{matrix} C_6H_5.HC.NH.CH.C_6H_5 \\ C_6H_5.HC.NH.CH.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Reduciren von *symm.* α- oder β-Diphenyldinitroäthan, sowie symm. α- oder β-Diphenyldinitroäthylen mit Zinkstaub + Essigsäure (J. SCHMIDT, *B* 34, 627, 3542; D.R.P. 126798; *C.* **1902** I, 81). — Hellgelbes Oel. — $C_{28}H_{26}N_2.2HCl$. Nadeln aus Salzsäure, die sich bei 249° bräunen und bei 254–256° schmelzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure. — $C_{28}H_{26}N_2.H_2PtCl_6$. Hellgelbe Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: ca. 204° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{28}H_{26}N_2.2C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: ca. 185–187°. Schwer löslich in Wasser.

8. *Basen $C_nH_{2n-22}N_2$ (*S 1091–1094*).

1. *Basen $C_{24}H_{16}N_2$ (*S. 1091–1093*).

1) ***Diphenyl-1,2-Naphtochinoxalin*** (*S. 1091–1092*). **Derivate** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1092, Z. 8 v. u. bis S. 1093, Z. 8 v. o.*

S. 1093, Z. 5 v. o. Die Structurformel muss lauten: $C_2H_5.O.C_{10}H_5<^{N(C_6H_4.O.C_2H_5)Cl}_{N:C(C_6H_5):C.C_6H_5}$.

S. 1093, Z. 6 v. o. Die Formel muss lauten: „$C_2H_5.O.C_6H_4.NH.C_{10}H_5(NH_2).O.C_2H_5$“.

8) ***Diphenyl-2,3-Naphtochinoxalin*** $C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C.C_6H_5}{N:C.C_6H_5}$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Benzil (Spl. Bd. III, S. 221) und 2,3-Diaminonaphtalin (S. 611) (THOMAS-MAMERT, WEIL, *Bl.* [3] **23**, 454). — Mikroskopische gelbe Hexaëder aus Alkohol. Schmelzpunkt: 189,5—190°.

2. *Basen $C_{26}H_{20}N_2$ (*S. 1093*).

1) ****Isochinolinroth*** $C_{26}H_{19}N_2Cl$ (*S. 1093*). {*B.* .... (HOFMANN, *B.* **20**, 9}; vgl. D.R.P. 19306, 23967, 40420; *Frdl.* I, 158—161). — Dient, gemischt mit Cyanin (S. 200), in der Photographie zur Herstellung orthochromatischer Platten (als sogen. **Azalin**).

2) ***3,4-Diphenyl-6-β-Naphtyldihydropyridazin*** $C_6H_5.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5).CH}{NH——NH}>C.C_{10}H_7$.

1,3,4-Triphenyl-6-β-Naphtyldihydropyridazin $C_{32}H_{24}N_2 = C_6H_5.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5).CH}{NH.N(C_6H_5)}>C.C_{10}H_7$. *B.* Aus ω-Desyl-β-Acetonaphton (Spl. Bd. III, S. 289) und Phenylhydrazin in Eisessig (SMITH, Mc COY, *B.* **35**, 2171). — Hellgelbe Nadeln (aus kaltem Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 192°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Eisessig und Alkohol.

8) ***Base*** $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{N—}>C_6H_4}{C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N—}{CH_2}>C_6H_4}$. **Diketoderivat** *s.* **Biacridonyl**, *Hptw. Bd. IV, S. 407,* *Z. 3 v. o.* (*Formelberichtigung im Spl. Bd. IV, S. 246*).

3. *Basen $C_{27}H_{22}N_2$ (*S. 1093*).

2) ***Benzaldichinaldin*** $C_6H_5.CH(CH_2.C_9H_6N)_2$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von 10 g Chinaldin (S. 196) mit 3 g Benzaldehyd und 2 g $ZnCl_2$ auf 150—160° (KÖNIGS, *B.* **32**, 3603). — Harzige Masse. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigester und Benzol, sehr wenig in Wasser. Giebt beim Erhitzen mit Benzaldehyd Benzalchinaldin (S. 272—273). — $C_{27}H_{22}N_2.2HCl$. Täfelchen. Schmilzt bei ca. 156° unter Gasentwickelung. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure, sehr wenig in Alkohol. — $C_{27}H_{22}N_2.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelbe Säulchen. Schmelzp.: gegen 240° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in verdünnter Salzsäure.

3) ***Benzaldilepidin*** $C_6H_5.CH(CH_2.C_9H_6N)_2$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von 10 g Lepidin (S. 200) mit 3 g Benzaldehyd und 2 g $ZnCl_2$ auf 150—160° (KÖNIGS, *B.* **32**, 3604). — Prismen aus Sprit. Schmilzt unscharf bei 110—127° unter Zersetzung. Leicht löslich in heissem Benzol. — $C_{27}H_{22}N_2.2HCl + 2H_2O$. Prismen (aus verdünnter Salzsäure). — $C_{27}H_{22}N_2.H_2PtCl_6 + 6H_2O$. Hellgelbe, krystallinische, schwer lösliche Flocken, die bei 265° noch nicht schmelzen.

S. 1093, Z. 2 v. u. Die Structurformel muss lauten:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{HO_2C.C——C(CH_3)}{CH:C(C_6H_5)}>N.C_6H_4.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)=C.CO_2H}{C(C_6H_5):CH}.$$

T. *Basen $C_nH_{2n-34}N_2$ (*S. 1094—1095*).

1. *Basen $C_{24}H_{14}N_2$ (*S. 1094*).

1) ****Naphtophenanthrazin:*** (*S. 1094*). Ueber Sulfonsäuren und Oxyderivate des Naphtophenanthrazins vgl. ferner: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 90213; *Frdl.* IV, 403.

3. *Basen $C_{26}H_{18}N_2$ (*S. 1094—1095*).

1) ****Condensationsproduct aus 2,2'-Diaminobiphenyl und Benzil*** $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4.N:C.C_6H_5}{C_6H_4.N:C.C_6H_5}$ (*S. 1094—1095*). Rhombische Prismen (FOCK, *Z. Kr.* **32**, 254).

2) ***Diphenylphenhomazin*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5):N}{N:C(C_6H_5)}>C_6H_4$ *s. Hptw. Bd. III, S. 182.*

4. *Basen $C_{28}H_{22}N_2$ (*S. 1095*).

2) ***Condensationsproduct aus 2,2'-Diamino-4,4'-Dimethyl-Biphenyl und Benzil:***

$C_6H_5.C$ —— $C.C_6H_5$
N N
H_3C· ···CH_3

B. Aus dem Diamin (S. 657) und Benzil (Spl. Bd. III, S. 221) bei 220° (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **34**, 3334). Gelbliche Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 242°. Unlöslich in siedendem Wasser und in verdünnter Säure, sehr wenig löslich in Alkohol, löslich in Benzol. Wird durch conc. Schwefelsäure ohne Zersetzung gelöst.

3) ***N-Amino-Tetraphenylpyrrol*** $\begin{matrix} C_6H_5.C & —— & C.C_6H_5 \\ C_6H_5.C.N(NH_2).C.C_6H_5 \end{matrix}$. **N-Anilino-Tetraphenylpyrrol** *s. Hptw. Bd. IV, S. 786, Z. 2 v. u.*

5. Diphenyldibenzyldihydropyrazin $C_{30}H_{26}N_2 = C_6H_5.CH_2.C<^{N.CH(C_6H_5)}_{CH(C_6H_5).N}>C.CH_2.C_6H_5$. *B.* Entsteht in geringer Menge bei der Einwirkung von Ammoniak auf die kalte alkoholische Lösung von γ-Bromdibenzylketon (Spl. Bd. III, S. 171) (FRANCIS, *Soc.* **75**, 870). — Weisse Platten aus Alkohol oder Eisessig. Schmelzp.: 147°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, sehr wenig löslich in Aether und Benzol.

U. *Basen $C_nH_{2n-36}N_2$ (*S. 1095—1096*).

1. *Basen $C_{28}H_{20}N_2$ (*S. 1095*).

S. 1095, Z. 6 v. u. statt: „S. 36" lies: „S. 37".
S. 1095, Z. 6 v. u. hinter: „S. 225" schalte ein: „Z. 13 v. u.".

9) ***2'-Methyl-3'-Amino-9-α-Naphtyl-1,2-Naphtacridin:***

2'-Methyl-3'-Amino-9-β-Oxy-α-naphtyl-1,2-Naphtacridin $C_{28}H_{20}ON_2 = C_{10}H_6<^{C(C_{10}H_6.OH)}_{N}>C_6H_2<^{CH_3}_{NH_2}$.

$C(C_{10}H_7)$
N
$.CH_3$
NH_2

B. Aus m-Toluylendiamin (S. 337), β-Naphtol-α-Aldehyd (Spl. Bd. III, S. 69) und β-Naphtol (ULLMANN, D.R.P. 127586; *C.* **1902** I, 339). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 220° (uncorr.). Lösung in Eisessig orangegelb, auf Zusatz von Eisenchlorid schmutzig blaugrau. Lösung in verdünnter Natronlauge gelb. Mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine aus Wasser in orangerothen Nadeln krystallisirende Sulfonsäure.

V. *Basen $C_nH_{2n-40}N_2$ u. s. w. (*S. 1096*).

1. *Basen $C_{28}H_{16}N_2$ (*S. 1096*).

S. 1096, Z. 7 v. o. Die Structurformel muss lauten: $\begin{matrix} C_6H_4.C.N.C.C_6H_4 \\ C_6H_4.C.N.C.C_6H_4 \end{matrix}$.

2) ***Verbindung:***

N
CH_3
C
C (?)
CH_3
N

B. Aus 1,5-Di-p-toluidoanthrachinon und 70%iger Schwefelsäure (BAYER & Co., D.R.P. 126444; *C.* **1902** I, 78). — Dunkelblaue Krystalle mit Kupferglanz. Lösung in Pyridin leuchtend blauroth mit gelbbrauner Fluorescenz; Lösung in Eisessig blau, in conc. Schwefelsäure in dicker Schicht roth, in dünner Schicht grünblau.

2. *Basen $C_{28}H_{16}N_2$ (*S. 1096*).

2) ***Phenanthrazin*** s. **Diphenanthrylenazotid**, *Hptw. Bd. III, S. 444 und Spl. Bd. III, S. 321.*

3) ***Anthracenazin*** $C_{14}H_8<^{N}_{N}>C_{14}H_8$. *B.* Durch Erhitzen von Indanthren (Spl. Bd. III, S. 298, Z. 12 v. u.) oder Bromindanthren mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf 310—350° (KAUFLER, *B.* **36**, 1722). — Rothe Nadeln (aus viel Chloroform oder CCl_4).

Sublimirt oberhalb 240° in orangegelben Nadeln; schmilzt bei etwa 400° (unter Zersetzung). Ziemlich löslich in heissem Nitrobenzol und Anisol, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Basen. Die Lösungen fluoresciren stark gelblichgrün.

4a. Basen $C_{34}H_{24}N_2$.

1) ***Diphenyläthyl-Phenanthrophenazin*** s. untenstehende Formel. **Desylflavindulin** $C_{40}H_{28}O_2N_2 = C_{14}H_8<\begin{smallmatrix}N\text{———————}\\N(OH)(C_6H_5)\end{smallmatrix}>C_6H_3.\overset{CO.C_6H_5}{\dot{C}H}.C_6H_5$. *B.* Aus Flavindulin (S. 782 bis 783) und Desoxybenzoïn in siedender alkoholisch-alkalischer Lösung (SACHS, *B.* **31**, 3074). — Dunkle $KMnO_4$-ähnliche Krystalle. Unlöslich in Wasser und Petroleumäther, sehr wenig löslich in Alkohol, leichter in Aceton, Aether und Essigester, ziemlich leicht in Benzol, $CHCl_3$ und CS_2 mit grüner Farbe. — Chlorid. I. Blaue labile Modification. *B.* Durch Zufügen von etwas Salzsäure zur alkoholischen Lösung des Hydroxyds oder durch Erwärmen des orangerothen Chlorids. — II. Orangerothe stabile Modification. *B.* Durch Einleiten von HCl in die Toluollösung der Base oder durch Erwärmen oder längeres Stehenlassen der alkoholischen Lösung des blauen Salzes. — Platinsalz des orangerothen Chlorids $(C_{40}H_{27}ON_2Cl)_2PtCl_4$. Orange Krystalle. Sehr wenig löslich. — Goldsalz. Braune, sehr wenig lösliche Krystalle.

2) ***m-Benzotetraphenyldipyrrol*** $C_6H_4\left[\begin{smallmatrix}-C(C_6H_5):C.C_6H_5\\-NH\text{———}\lrcorner\end{smallmatrix}\right]_2$. *B.* Man erhitzt m-Phenylendiamin mit der äquivalenten Menge Benzoïn auf 180° und setzt etwas Phenylendiaminchlorhydrat zu (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **75**, 1044). — Nadeln. Schmelzp.: 282°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Benzol. Löslich in Chloroform.

III. *Basen mit drei Atomen Stickstoff *(S. 1096—1221)*.

A. *Basen $C_nH_{2n+3}N_3$ *(S. 1096)*.

1. *Aminomethanalhydrazin, Hydrazinoiminomethan, Methenylhydrazidin $CH_5N_3 = H_2N.N:CH.NH_2 = H_2N.NH.CH:NH$ *(S. 1096)*.

Methenylmethylphenylhydrazidin $C_8H_{11}N_3 = C_6H_5.N(CH_3).N:CH.NH_2$. *B.* Durch Reduction von Nitroformaldehydphenylhydrazon-N-Methyläther mit Zinnchlorür und Salzsäure (BAMBERGER, SCHMIDT, *B.* **34**, 593). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 101° (corr.). Leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton, siedendem Ligroïn und siedendem Wasser.

***Methenyldiphenylhydrazidin, N,N'-Phenylanilinoformamidin** $C_{13}H_{13}N_3 = C_6H_5.NH.CH:N.NH.C_6H_5$ *(S. 1096)*. *B.* In kleiner Menge, neben Formazylwasserstoff, Anilin und Salmiak, bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dichlormethylformamidin-Chlorhydrat in Benzol (DAINS, *B.* **35**, 2503). Durch Erhitzen von Methenyldiphenylamidin mit Phenylhydrazin und wenig Benzol auf dem Wasserbade (WALTHER, *J. pr.* [2] **53**, 470). — Blättchen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 114° (D.). Leicht löslich.

2. *Hydrazinoiminoäthan, Aethenylhydrazidin $C_2H_7N_3 = CH_3.C(:NH).NH.NH_2$ *(S. 1096)*.

***Phenylhydrazinoiminoäthan, Aethenylphenylhydrazidin** $C_8H_{11}N_3 = C_6H_5.NH.NH.C(:NH).CH_3$ bezw. $C_6H_5.NH.N:C(NH_2).CH_3$ *(S. 1096)*. *B.* Aus Acetiminoäthyläther und Phenylhydrazin in Aether (VOSWINCKEL, *B.* **35**, 3272). Durch $^1/_2$-stdg. Kochen von Benzolhydrazoacetaldoxim (Spl. zu Bd. IV, S. 1508) mit verdünntem Alkohol, neben Benzolazoacetaldoxim (Spl. zu Bd. IV, S. 1475) (V., *B.* **32**, 2488; vgl. auch BAMBERGER, *B.* **35**, 1898; V., *B.* **35**, 1011, 3272). — *$C_8H_{11}N_3.HCl + {}^1/_2H_2O$. Nadeln, die, rasch erhitzt, bei 140° im Krystallwasser schmelzen, dann wieder erstarren, um bei 205° von neuem zu schmelzen. Wird von Hydroxylamin in Benzolazoacetaldoxim umgewandelt. — Oxalat $C_8H_{11}N_3.C_2H_2O_4$. Krystallpulver aus Alkohol. Schmelzp.: 200°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol (V., *B.* **33**, 2796).

Aethenyl-p-Chlorphenylhydrazidin $C_8H_{10}N_3Cl = CH_3.C(:NH).NH.NH.C_6H_4Cl$. *B.* Durch Reduction von p-Chlorbenzolhydrazoacetaldoxim (Spl. zu Bd. IV, S. 1508) mit $SnCl_2$ in alkoholisch-salzsaurer Lösung (V., *B.* **34**, 2350; vgl. V., *B.* **35**, 3272). — Leicht zersetzlich. Oel. — $C_8H_{10}N_3Cl.HCl + C_2H_6O$. Prismen aus Alkohol, welche gegen 100° schmelzen. Schmilzt alkoholfrei bei 197°.

[illegible] $C_{?}H_{?}N_{?}$ = [illegible]. B. [illegible] B. 36 [illegible]. — [illegible] Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp. [illegible] Sehr leicht löslich in Wasser [illegible]

B. *Basen $C_nH_{2n-1}N_5$ [illegible]

Dihydrotetrazol [illegible] 1,4-Diphenyl-3-Methylthio-5-[illegible]tetrazol [illegible]. B. Aus [illegible] und CH_3J in [illegible] bei [illegible]. Ausbeute quantitativ [illegible]. — Nädelchen aus Alkohol durch Aether. Erweicht gegen [illegible] schmilzt bei [illegible]. Leicht löslich in Alkohol.

2-Aminodihydroglyoxalin $C_3H_7N_3$ = $\overset{CH_2 \cdot NH}{CH_2 - N} > C \cdot NH_2$ = $\overset{CH_2 \cdot NH}{CH_2 \cdot NH} > C : NH$.

N,N-Diphenyl-α-Iminotetrahydroglyoxalin $C_{15}H_{15}N_3$ = $\overset{CH_2 \cdot N C_6H_5}{CH_2 \cdot N C_6H_5} > C : NH$. B. [illegible] Kochen von Diphenyläthylendiamin [illegible] mit [illegible] (W. Traube, v. Wedelstädt, B. 33 [illegible]). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 102°.

Amino-Methylthiobiazolin $C_3H_7N_3S$ = $\overset{N - NH}{H_2N \cdot C \cdot S \cdot CH \cdot CH_3}$. N,N'-Diphenylderivat $\overset{N - N C_6H_5}{C_6H_5 \cdot NH \cdot C \cdot S \cdot CH \cdot CH_3}$, s. Anilinophenylmethylthiobiazolin, Hptw. Bd. IV, S. [illegible]

*Basen $C_4H_9N_3$ (S. 1097).

1) *4,5-Dimethylpenta-1,2,3-Triazen (S. 1097). Die im Hptw. Bd. IV, S. 1097, Z. 3—24 v. o. [illegible] sind als [illegible] des Dimethyl-2-Phenylosotriazols erkannt (Pechmann, G. 29 I, 377), daher hier zu streichen. Vgl. dagegen S. [illegible]

2) *3-Methyl-3-Aminopyrazolin* $\overset{CH_3 \cdot C(NH_2) \cdot NH}{CH_2 \quad CH} > N$. 1-Phenyl-3-Methyl-3-Diäthylamino-4,5-Diketopyrazolidin $C_{14}H_{19}O_2N_3$ = $\overset{CH_3 \cdot C \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot NH}{CO \quad\quad CO} > N C_6H_5$. B. Entsteht aus 1-Phenyl-3-Methyl-3-Diäthylamino-4-Benzo[illegible]-Anti[illegible]pyrazolin (Spl. zu Bd. IV, S. 1472) durch längeres Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure, sowie auch bei der Reduction mit Zn + HCl (Prager, B. 36, 1452). — Farblose Prismen mit blauem Oberflächenschimmer aus Petroleumäther. Schmelzp. 66,5—67°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig, etwas schwerer in Petroleumäther, [illegible] in Wasser. Leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren. Wird durch alkoholische Natronlauge leicht hydrolysirt zu 3-Diäthylamino-3-Phenylhydrazino-Butanon[illegible] [illegible]. Reagirt nicht mit den üblichen Keton-Reagentien Hydroxylamin u. s. w. — Pikrat $C_{14}H_{19}O_2N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Prismatische Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 102° [illegible]

2-Hydrazino-5-Methylthiazolin, **Propylenpseudothiosemicarbazid** $\overset{CH_2 \cdot N}{CH_3 \cdot CH \cdot S} > C \cdot NH \cdot NH_2$. Propylen-Phenylpseudothiosemicarbazid s. Hptw. Bd. IV, S. [illegible].

Propylen-β-Naphtylpseudothiosemicarbazid s. Hptw. Bd. IV, S. 929, Z. 3 v. o.

Base $C_{?}H_{?}ON_2$ (?). B. Aus ungereinigtem Fuselöl, in welchem p-Aminophenol mit Natrium [illegible] war (Bamberger, Einhorn, B. 30, 224). — Giebt mit Phenylisocyanat einen bei [illegible]° schmelzenden Harnstoff $C_{?}H_{?}ON_2 + 3C_7H_5ON$. — $(C_{?}H_{?}N_2O \cdot 3HCl)_2 + 3PtCl_4$.

*Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n+1}N_3$ (*S. 1097—1098*).

I. *4-Methylpenta-1,2,3-Triazencarbonsäure(5) $C_4H_7O_2N_3$ (*S. 1097*). *Die im Hptw. Bd. IV, S. 1097, Z. 19 v. u. angeführte* ***Säure** $C_{10}H_{10}O_2N_3Cl$ *ist als* **Methyl-N-p-Chlorphenylosotriazolcarbonsäure** $C_{10}H_8O_2N_3Cl$ *erkannt* (PONZIO, *G.* **29** I, 280), *daher hier zu streichen.* Vgl. dagegen S. 765—766.

C. *Basen $C_nH_{2n-1}N_3$ (*S. 1098—1120*).

Derivate des 1,2,3-Triazols entstehen durch Condensation von Diazobenzolimid mit Essigester, Acetessigester, Benzoylessigester u. s. w. (DIMROTH, *B.* **35**, 4041).

Triazolcarbonsäuren vom Typus $R.N\langle{}^{N=\!=N}_{C(OH):C.CO_2H}$ und deren Ester lassen sich sowohl in der Enol- als in der Keto-Form isoliren (*Desmotropie bei Ionen*) (D., *B.* **35**, 4041). Durch den Eintritt von Hydroxylgruppen wird die *Festigkeit des Triazolringes* so erheblich verringert, dass er durch Säuren oder Oxydationsmittel relativ leicht aufgesprengt wird (D., *B.* **35**, 4045).

I. *Basen $C_2H_3N_3$ (*S. 1098—1103*).

1 u. 2) ***1,2,3-Triazol*** $\overset{HC:N}{\underset{HC:N}{\cdot}}\!\!>NH$ oder $\overset{HC.NH}{\underset{HC-N}{\cdot\cdot}}\!\!>N$. (*Die im Hptw. Bd. IV, S. 1098, sub Nr. 1 und 2 aufgeführten Verbindungen sind identisch.*) Constitution: DIMROTH, *B.* **35**, 1038. *B.* Durch Destilliren der 4(5)-Carbonsäure (S. 763) (ZINCKE, *A.* **311**, 317; D., *B.* **35**, 1044). — Krystalle. Schmelzp.: 23°. Kp_{739}: 203°. Sehr hygroskopisch.

***1(N)-Benzoyl-1,2,3-Triazol** $C_9H_7ON_3$ = $\overset{CH.N(CO.C_6H_5)}{\underset{CH-\!\!-\!\!-N}{\cdot\cdot}}\!\!>N$ (*S. 1098, Z. 14 und Z. 24 v. o.*). Nädelchen (aus Chloroform und Aether). Schmelzp.: 100—102° (unscharf) (D., *B.* **35**, 1046).

***1-Phenyl-1,2,3-Triazol** $C_8H_7N_3$ = $\overset{CH.N(C_6H_5)}{\underset{CH-\!\!-N}{\cdot\cdot}}\!\!>N$ (*S. 1098, Z. 15 v. u.*). *B.* Durch Erhitzen der 4- oder der 5-Carbonsäure (S. 763, 764) über den Schmelzpunkt (D., *B.* **35**, 1035, 1038). — Täfelchen (aus lauwarmem Wasser). Schmelzp.: 56° (D.); 57,5° (Z., *A.* **313**, 294).

1-Phenyl-5-Oxy-1,2,3-Triazol $C_8H_7ON_3$ = $\overset{HO.C.N(C_6H_5)}{\underset{HC-\!\!-N}{\cdot\cdot}}\!\!>N$. *B.* Durch Erwärmen der 4-Carbonsäure (S. 764) mit Wasser (DIMROTH, *B.* **35**, 4054). In kleiner Menge durch längeres Erwärmen von Diazobenzolimid, Essigester und Natriumäthylat (D., *B.* **35**, 4057). — Krystallinisch. Schmelzp.: 118—119°. Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in verdünnter Natronlauge und Soda. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung braunroth.

3) ***1,2,4-Triazol, 1,3,4-Triazol, Pyrrodiazol*** $NH\langle{}^{N=CH}_{CH:N}$ = $N\langle{}^{N=CH}_{CH.NH}$ (*S. 1099—1101*). Zur Constitution vgl.: PELLIZZARI, *R. A. L.* [5] **10** II, 297. Beziehungen des Pyrrodiazols zu anderen cyklischen Ringen: ANDREOCCI, *G.* **29** II, 1—21. — *B.* Durch Oxydation von 4-Phenyltriazol (S. 745) mit $KMnO_4$ in saurer Lösung (P., *R. A. L.* [5] **10** II, 301; [5] **11** I, 20). Durch Oxydation von Benztriazolcarbonsäure (Spl. zu Bd. IV, S. 1154) mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung (MARCKWALD, RUDZIK, *B.* **36**, 1115). Aus Diazotriazolcarbonsäure durch Kochen mit Alkohol (THIELE, MANCHOT, *A.* **303**, 55). Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Iminoazoacetamid (Hptw. Bd. I, S. 1493, Z. 2 v. u.), sowie auf N-Dihydrotetrazindicarbonsäureamid (SILBERRAD, *Soc.* **81**, 602, 607). Aus der conc. Lösung seines Chlorhydrats (s. u.) durch Behandlung mit überschüssigem feuchten Ag_2O bis zum fast völligen Verschwinden der HCl-Reaction (HANTZSCH, S., *B.* **33**, 88). — $C_2H_3N_3.HCl$. Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 168—169°. Etwas hygroskopisch. In Wasser und Alkohol leichter löslich als das Nitrat (s. u.) (H., S.). — $(C_2H_3N_3.HCl)_2PtCl_4.6H_2O$. *B.* Aus conc. Salzsäurelösung des Triazols mittels $PtCl_4$ (P., *R. A. L.* [5] **11** I, 21). Nadeln. Schmelzp.: 73—75°. Zersetzt sich wasserfrei bei 170°. Nimmt an der Luft langsam sein Krystallwasser wieder auf. Ziemlich löslich auch in kalter Salzsäure und in Wasser, etwas weniger in Alkohol. Liefert beim mehrstündigen Erhitzen auf 170° bezw. bei längerem Kochen seiner verdünnten wässerigen Lösung die Verbindung $(C_2H_2N_3)_2PtCl_2$

(Schmelzp.: über 270°; unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in siedendem Wasser), welche bei kurzem Kochen mit conc. Salzsäure das normale Pt-Salz zurückbildet. — $C_2H_3N_3.HNO_3$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine gut gekühlte wässerige Lösung von Hydrotetrazin (H., S., *B.* **33**, 85). Kurze Nadeln (aus möglichst wenig heissem absolutem Alkohol). Schmelzp.: 138°. Fast unzersetzt sublimirbar. Sehr leicht löslich in Wasser mit stark saurer Reaction, schwer in kaltem Alkohol, sehr wenig in absolutem Aether und Chloroform. Wird von conc. Schwefelsäure farblos gelöst. Zersetzt sich bei 200° unter Entwickelung von Stickstoff und CO_2, bei höherer Temperatur unter Entwickelung von Stickoxyden. Beim Erhitzen im Röhrchen bildet sich Cyan. — Triazolnitrat-Quecksilberchlorid $C_2H_3N_3.HNO_3.2HgCl_2$. Durchsichtige oktoëderähnliche Krystalle aus warmem Wasser. Leicht löslich in HCl (H., S.). — Triazolnitrat-Silbernitrat $3C_2H_3N_3.HNO_3.4AgNO_3$. Mikroskopische lichtbeständige Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Salpetersäure und Ammoniak, schwer in Essigsäure (H., S.). — Oxalat $C_2H_3N_3.C_2H_2O_4$. *B.* Aus Triazol und einer gesättigten Oxalsäurelösung (P.). Weisse Kryställchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 241°. Schwer löslich in kaltem, etwas löslich in warmem Wasser. — Triazol-Natriumnitrat $C_2H_3N_3.NaNO_3$. Nadeln. Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol (H., S.). — Triazol-Kupfernitrat $C_2H_2(CuNO_3)N_3$. Türkisblauer Niederschlag (H., S.). — Triazol-Silbernitrat $C_2H_3N_3.AgNO_3$ oder $C_2H_2AgN_3.HNO_3$ (H., S.).

Die Form $NH<^{CH:N}_{CH:N}$ des 1,2,4-Triazols wird von Pellizzari und Massa (*R. A. L.* [5] **10** I, 363) symmetrisches Triazol genannt. *Derivate, welche nur von dieser Form abgeleitet werden können, s. Hptw. Bd. IV, S. 1101–1102 und Spl. Bd. IV, S. 745–751, sub Nr. 4.*

5-Chlortriazol $C_2H_2N_3Cl = NH<^{N\;\;CH}_{CCl:N}$. *B.* Aus Diazotriazol oder Diazotriazolcarbonsäure und rauchender Salzsäure (Thiele, Manchot, *A.* **303**, 50, 55). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 167,5°. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Chloroform. Ist mit den Dämpfen der Lösungsmittel flüchtig und sublimirbar. Reagirt schwach sauer und bildet mit Basen, aber auch mit Säuren Salze.

***1-Phenyltriazol** $C_8H_7N_3 = C_6H_5.N<^{N\;\;CH}_{CH:N}$ (*S. 1099*). *B.* Aus 1-Phenylurazol (vgl. S. 747) oder 1-Phenyltriazolthion(3) (S. 745) oder Bis-1-phenyltriazol-Sulfid(3,3') (S. 745) durch Einwirkung von P_2S_5 (Pellizzari, Ferro, *G.* **28** II, 555). Aus Phenylpyrrodiazolon(5) (s. u.) durch PCl_5 bei 180° (Andreocci, *R. A. L.* [5] **6** I, 118, 222). — Schmelzpunkt: 47°. Kp: 266°.

*S. 1099, Z. 30 v. o. statt: „Privatmitth." lies: „R. A. L. [5] **6** I, 225".*

***1-Tolyltriazol** $C_9H_9N_3 = C_7H_7.N<^{N\;\;CH}_{CH:N}$ (*S. 1099*). b) *p-Derivat (*S. 1099*). *B.* Durch Einwirkung von P_2S_5 auf 1-p-Tolylurazol (vgl. S. 747), 1-p-Tolyltriazolthion(3) (S. 745) oder Bistolyltriazolsulfid (S. 745) (P., F., *G.* **28** II, 562).

***3-Oxy-1,2,4-Triazol** $C_2H_3ON_3 = NH<^{N\;\;C.OH}_{CH:N}$ (*S. 1100*). *B.* Aus Methenylcarbohydrazid (Spl. Bd. I, S. 830) durch Natriumnitrit in salzsäurehaltigem Alkohol (Busch, *C.* **1901** I, 937). Durch Schmelzen von 5-Oxytriazolcarbonsäure(3) (S. 764) (Manchot, *B.* **31**, 2447).

***Verbindungen** $C_8H_7ON_3$ (*S. 1100–1101*). b) *1-Phenyl-5-Oxytriazol, Phenylpyrrodiazolon(5) $C_6H_5.N<^{N=CH}_{CO.NH}$ (*S. 1100–1101*). *B.* Durch kurzes Kochen des Einwirkungsproducts von Carbaminsäurechlorid (Spl. Bd. I, S. 711) auf Formylphenylhydrazin (S. 424) mit Sodalösung (Rupe, Labhardt, *B.* **33**, 239). — Blättchen oder Prismen (aus verdünntem Alkohol oder Wasser). Schmelzp.: 179–181°. Unlöslich in Petroleumäther, leicht löslich in heissem Alkohol, Aceton, Chloroform u. s. w., auch in kalten ätzenden und kohlensauren Alkalien. Liefert mit PCl_5 und $POCl_3$ 1-Chlorphenyl-5-Chlortriazol (Hptw. Bd. IV, S. 1099, Z. 16 v. u.), 1-Phenyl-5-Chlortriazol (Hptw. Bd. IV, S. 1099, Z. 21 v. u.), 1-Phenyltriazol (s. o.) und andere chlorirte Producte. Liefert mit $POCl_3$ bei 180° 1-Phenyl-5-Chlortriazol und das Anhydrid des Phenylpyrrodiazolons (Hptw. Bd. IV, S. 1100, Z. 8 v. u.). Liefert mit PCl_5 bei 180° dieselben Producte, wie mit $POCl_3$ und ausserdem 1-Phenyltriazol (Andreocci, *R. A. L.* [5] **6** I, 117, 220; A., Mannino, *G.* **29** II, 44).

1-Phenyl-5-Acetoxytriazol $C_{10}H_9O_2N_3 = C_6H_5.N<\begin{smallmatrix}N=\!=\!=CH\\ C(O.CO.CH_3):\dot{N}\end{smallmatrix}$. Nädelchen (aus wenig Alkohol). Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether (R., L., *B.* **33**, 240).

3,5-Dioxytriazol, Urazol $NH<\begin{smallmatrix}CO.NH\\ CO.\dot{N}H\end{smallmatrix}$ *und* **Derivate** *s. S. 746—748.*

Triazolthiol $N<\begin{smallmatrix}N=\!=CH\\ C(SH).\dot{N}H\end{smallmatrix}$ und **Disulfid** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1101—1102.*

1-Phenyltriazolthion(3) $C_8H_7N_3S = C_6H_5.N<\begin{smallmatrix}NH.CS\\ CH:\dot{N}\end{smallmatrix}$. *B.* Bei der Einwirkung von P_2S_5 auf Phenylurazol (S. 435) (Pellizzari, Ferro, *G.* **28** II, 550). Aus Phenylthiosemicarbazid (S. 440) und Ameisensäure (P., F.). — Farblose Nadeln aus Benzol. Schmelzpunkt: 189°. Unlöslich in Phosphorsäurelösung, löslich in Ammoniak. Wird durch Kochen der alkoholischenLösung, oder durch Erhitzen etwas über den Schmelzpunkt in Bisphenyltriazolsulfid (s. u.) verwandelt. Wird durch P_2S_5 nacheinander in Bisphenyltriazolsulfid (s. u.) und 1-Phenyltriazol (S. 744) übergeführt. — $Ba(C_8H_6N_3S)_2$. Kryställchen. — $Ag.C_8H_6N_3S$.

Bis-1-phenyltriazol-Sulfid(3,3') $C_{16}H_{12}N_6S = \left[C_6H_5.N<\begin{smallmatrix}N=C-\\ CH:\dot{N}\end{smallmatrix}\right]_2S$. *B.* Aus Phenylurazol (S. 435) durch P_2S_5 (P., F., *G.* **28** II, 553). Aus 1-Phenyltriazolthion (s. o.) durch Erhitzen für sich auf 200° oder durch Kochen der alkoholischen Lösung oder durch Erwärmen mit P_2S_5 (P., F.). — Prismatische Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 186°. Unlöslich in Phosphorsäurelösung und Alkalien. Wird durch P_2S_5 in 1-Phenyltriazol (S. 744) und Phenyltriazolthion (s. o.) verwandelt.

1-p-Tolyltriazolthion(3) $C_9H_9N_3S = C_7H_7.N<C_2H_2N_2S$. *B.* Aus p-Tolylurazol (Hptw. Bd. IV, S. 805) durch Einwirkung von P_2S_5 (P., F., *G.* **28** II, 558). Aus p-Tolylthiosemicarbazid (S. 533) durch Einwirkung von Ameisensäure (P., F.). — Benzolhaltige Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 218°. Unlöslich in Säuren, löslich in Alkalien.

Bis-1-p-tolyltriazol-Sulfid(3,3') $C_{18}H_{16}N_6S = (C_9H_8N_3)_2S$. *B.* Aus p-Tolylurazol (Hptw. Bd. IV, S. 805) durch Einwirkung von P_2S_5 (P., F., *G.* **28** II, 561). Aus 1-p-Tolyltriazolthion (s. o.) durch Erhitzen für sich oder Kochen der alkoholischen Lösung (P., F.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 188°. Unlöslich in Säuren und Alkalien.

3-Oxy-5-Sulfhydryltriazol $N<\begin{smallmatrix}C(SH).NH\\ C(OH):\dot{N}\end{smallmatrix}$ *und* **Derivate** *s.* **Thiourazol** *und Derivate, S. 748—749.*

3,5-Disulfhydryltriazol, Dithiourazol $N<\begin{smallmatrix}C(SH).NH\\ C(SH):\dot{N}\end{smallmatrix}$ *u.* **Derivate** *s. S. 749—751.*

4) *Derivate des ***symmetrischen 1,2,4-Triazols*** $HN<\begin{smallmatrix}CH:N\\ CH:\dot{N}\end{smallmatrix}$ (*S. 1101—1102*). *Vgl. dazu die Bemerkung auf S. 744.*

4-Phenyltriazol $C_8H_7N_3 = C_6H_5.N<\begin{smallmatrix}CH:N\\ CH:\dot{N}\end{smallmatrix}$. *B.* Beim 5-stdg. Erhitzen von 6 g Monoformylhydrazin und 12 g Formanilid auf 170° (Pellizzari, Massa, *R. A. L.* [5] **10** I, 366). Beim 7-stdg. Erhitzen von 11,5 g Diformylhydrazin und 14,3 g Formanilid auf 170° (P., M.). Weniger glatt beim 7-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von Diformylhydrazin und Anilin (P., M.). — Nadeln aus Benzol; harte Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 121°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, sehr wenig in Aether. Nicht unzersetzt destillirbar. Ist physiologisch (Paoletti) wirksamer als sein Isomeres, das 1-Phenyltriazol (S. 744). Giebt mit $CuSO_4$ einen hellblauen, mit $HgCl_2$ und $AgNO_3$ weisse Niederschläge. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in saurer Lösung Triazol (S. 743) (P., *R. A. L.* [5] **10** II, 301; [5] **11** I, 20). — $(C_8H_7N_3.HCl)_2PtCl_4$. Nadeln aus Salzsäure. Geht bei längerem Kochen in verdünnter wässeriger Lösung unter HCl-Entwickelung in das Tetrachlorplatosalz $(C_8H_7N_3)_2PtCl_4$ (unlösliches amorphes Pulver) über. — Pikrat $C_8H_7N_3.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 169°.

4-Tolyltriazol $C_9H_9N_3 = C_7H_7.N<\begin{smallmatrix}CH:N\\ CH:\dot{N}\end{smallmatrix}$. a) o-Tolylverbindung. *B.* Analog der entsprechenden p-Verbindung (S. 746) (P., Bruzzo, *R. A. L.* [5] **10** I, 417). — Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 104°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform. — Das

normale Platindoppelsalz verwandelt sich leicht in das Tetrachlorplatosalz $(C_8H_7N_3)_2PtCl_4$ (gelbes unlösliches Pulver), welches auch auf Zusatz von $PtCl_4$ zu einer siedenden wässerigen Lösung der Base entsteht. — Pikrat $C_8H_7N_3.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 174°.

b) p-Tolylverbindung. *B.* a) Aus 5,4 g Monoformylhydrazin und 12 g Form-p-toluid; b) aus 10 g Diformylhydrazin und 12,1 g p-Toluidin; c) aus 12,1 g Diformylhydrazin und 18,5 g Formtoluid durch 2-stdg. Erhitzen zunächst auf 150—160° und darauffolgendes 2-stdg. Erhitzen auf 200° (Ausbeuten: 73, 63 bezw. 68% der Theorie). Man reinigt das Rohproduct durch 1-stdg. Kochen mit verdünnter Natronlauge (P., Br., *R. A. L.* [5] **10** I, 415). — Weisse Blättchen (aus siedendem Wasser), die ihr Krystallwasser im Exsiccator verlieren und es an der Luft langsam, aber vollständig wieder aufnehmen. Schmilzt bei 83°, wasserfrei bei 116°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Wasser und Ligroïn, leicht in Mineralsäuren und daraus durch Alkali wieder fällbar. — $(C_9H_9N_3.HCl)_2PtCl_4$. *B.* Auf Zusatz von conc. $PtCl_4$-Lösung zur warmen Lösung der Base in conc. Salzsäure. Orangegelbe Blättchen, bei 215—220° sich zersetzend. Geht beim Kochen der wässerigen Lösung in das Salz $(C_9H_9N_3)_2PtCl_4$ (amorphes gelbes, unlösliches Pulver) über. — Pikrat $C_9H_9N_3.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 172°.

4-Naphtyltriazol $C_{12}H_9N_3 = C_{10}H_7.N<\begin{matrix}CH:N\\ \vdots \\ CH:N\end{matrix}$. a) α-Naphtylverbindung. *B.* a) Aus 8,7 g Monoformylhydrazin und 10,5 g Formyl-α-Naphtylamin; b) aus 8 g Diformylhydrazin und 13 g α-Naphtylamin; c) aus 5 g Diformylhydrazin und 9,7 g Formyl-α-Naphtylamin (Ausbeuten: 63, 48 bezw. 54% der Theorie). Das Reactionsproduct kocht man zunächst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Natronlauge, extrahirt mit Benzol und reinigt über das Pikrat (P., Br., *R. A. L.* [5] **10** I, 418). — Weisse Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 120°. Sehr leicht löslich in Benzol, Alkohol und Chloroform, sehr wenig in Wasser und Ligroïn. — Das normale Platindoppelsalz geht leicht über in das Tetrachlorplatosalz $(C_{12}H_9N_3)_2PtCl_4$ (hellgelbes unlösliches Pulver), das auch beim Kochen der salzsauren Lösung der Base mit $PtCl_4$ entsteht. — Pikrat $C_{12}H_9N_3.C_6H_3O_7N_3$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 164°.

b) β-Naphtylverbindung. *B.* Analog der entsprechenden α-Naphtylverbindung (s. o.) (P., Br., *R. A. L.* [5] **10** I, 419). — Krystalle. Schmelzp.: 160°. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser und Aether, leicht in Säuren und aus diesen Lösungen durch Alkalien fällbar. — Das normale Platindoppelsalz verwandelt sich zum Theil in das Tetrachlorplatosalz $(C_{12}H_9N_3)_2PtCl_4$ (amorphes gelbes Pulver). — Pikrat $C_{12}H_9N_3.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 205°.

Triazoldion(3,5), Urazol, Hydrazodicarbonimid $C_2H_3O_2N_3 = NH<\begin{matrix}CO.NH\\ \vdots \\ CO.NH\end{matrix}$. *B.* Beim Schmelzen von p-Urazin: Pellizzari, Cuneo, *G.* **24** I, 502; Thiele, Stange, *A.* **283**, 41). Entsteht neben kleinen Mengen Hydrazodicarbonamid und Cyanursäure beim Erhitzen von Biuret mit Hydrazinsulfat auf 150—160° (P., C., *G.* **24** I, 506). Bildet sich neben den betreffenden Ammonsalzen beim Erhitzen von Aminobiuretchlorhydrat auf 185—190° oder Aminobiuretnitrat auf 165°: $\begin{matrix}NH_2.CO\\ H_2N.NH.CO\end{matrix}>NH = NH_3 + \begin{matrix}NH.CO\\ \vdots \\ NH.CO\end{matrix}>NH$ (Th., Uhlfelder, *A.* **303**, 102). Durch Zufügen verdünnter Salzsäure zu einer eisgekühlten wässerigen Lösung von Iminodicarbonsäuredihydrazid (Diels, *B.* **36**, 745). — Tafeln und Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 244° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, mässig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Krystallisirt unverändert aus conc. Salzsäure. Giebt mit $FeCl_3$, Bromwasser u. s. w. eine intensive Rothfärbung. Reagirt stark sauer. Beim Erhitzen mit P_2S_5 entsteht 1,2,4-Triazol (S. 743). Bildet mit CH_3J Monomethyl- und Dimethyl-Urazol (s. u.). Bildet mit Essigsäureanhydrid Diacetylurazol und Triacetylurazol (S. 748), mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei längerem Erhitzen Tetracetylhydrazin (C., *C.* **1898** I, 38). — $NH_4.C_2H_2O_2N_3$. Krystalle. — $Na.C_2H_2O_2N_3 + 2H_2O$. Tafeln. Schwer löslich in Alkohol. — K.Ā. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krystalle. Mässig löslich in Wasser. — $Pb_3(C_2O_2N_3)_2$. Niederschlag, erhalten aus Urazollösung und bas. Bleiacetat. — Ag.Ā. Amorpher Niederschlag.

Monomethylurazol $C_3H_5O_2N_3 = C_2O_2N_3H_2.CH_3$. *B.* Aus CH_3J und Urazol (s. o.) bei 120°, neben Dimethylurazol (s. u.) (C., *C.* **1898** I, 39). — Farblose Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 216°. Unlöslich in Chloroform. Röthet Lackmus.

Dimethylurazol $C_4H_7O_2N_3 = C_2O_2N_3H(CH_3)_2$. *B.* Vgl. oben Monomethylurazol (C., *C.* **1898** I, 39). — Krystalle aus Chloroform. Schmelzp.: 167°.

1-Phenylurazol $HN<^{CO.N.C_6H_5}_{CO.NH}$ *und Derivate s. Hptw. Bd. IV, S. 676—677 und Spl. Bd. IV, S. 435—436.*

4-Phenylurazol $C_6H_5.N<^{CO.NH}_{CO.NH}$ *s. Spl. Bd. II, S. 191, Z. 8 v. o.*

1-Phenyl-4-Methylurazol $C_9H_9O_2N_3 = CH_3.N<^{CO.N.C_6H_5}_{CO.NH} = CH_3.N<^{CO\ —N.C_6H_5}_{C(OH):N}$. *B.* Durch Einwirkung 5%iger Natronlauge auf 2-Phenyl-4-Methylsemicarbazid-1-Carbonsäureäthylester (BUSCH, HEINRICHS, *B.* **34**, 2332). Unter Entwickelung von Ammoniak und Essigsäure, durch 2-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von Phenylsemicarbazid und Methylacetylharnstoff auf 200° (ACREE, *B.* **35**, 558). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 225° (A.); 224° (B., H.). Schwer löslich in Benzol und heissem Wasser, kaum löslich in Aether, unlöslich in Ligroïn. Färbt sich mit alkoholischer $FeCl_3$-Lösung violett. Wird von conc. Salzsäure nicht verändert. — Natriumsalz. Nädelchen. — $Ag.C_9H_8O_2N_3$. Schmelzp.: 225° (unter Zersetzung).

1-Methyl-4-Phenylurazol $C_9H_9O_2N_3 = C_6H_5.N<^{CO.N.CH_3}_{CO.NH}$. *B.* Durch Oxydation des 1-Methyl-4-Phenyl-5-Thiourazols (Spl. Bd. II, S. 202, Z. 14 v. o.) mit $KMnO_4$ (MARCKWALD, SEDLACZEK, *B.* **29**, 2927; B., *B.* **35**, 975). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 188°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. Röthet Lackmus.

1-Phenyl-4-Aethylurazol $C_{10}H_{11}O_2N_3 = (C_6H_5)(C_2H_5)C_2N_3O.OH$. *B.* Durch Einwirkung verdünnter Natronlauge auf 2-Phenyl-4-Aethylsemicarbazid-1-Carbonsäureäthylester (B., H., *B.* **34**, 2334). — Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 174°.

1,4-Diphenylurazol $C_{14}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5.N<^{CO.N.C_6H_5}_{CO.NH} = C_6H_5.N<^{CO\ \ -N.C_6H_5}_{C(OH):N}$. *B.* Durch Erwärmen von 2,4-Diphenylsemicarbazid-1-Carbonsäureäthylester mit verdünnter Natronlauge (B., H., *B.* **34**, 2336). Bei der Einwirkung von $KMnO_4$ auf 1,4-Diphenyl-3,5-Endooxy-1,5-Dihydrotriazol(5) (S. 447) (B., *B.* **35**, 974). Aus 2,4-Diphenylsemicarbazid und Phosgen in Benzol-Toluol (B., FREY, *B.* **36**, 1367). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 163°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwerer in Benzol, schwer in Aether, fast unlöslich in Wasser und Ligroïn. Starke einbasische Säure. — $Na.C_{14}H_{10}O_2N_3 + 4(?)H_2O$. Nadeln. — Kaliumsalz. Nädelchen. — Calciumsalz. Rundliche Aggregate mikroskopischer Blättchen.

1,4-Diphenyl-2-Methylurazol $C_{15}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5.N<^{CO.N.C_6H_5}_{CO.N.CH_3}$. Zur Constitution vgl. B., *B.* **35**, 1562. *B.* Durch ½-stdg. Erhitzen von 1,4-Diphenylurazol (s. o.) mit CH_3J und Aetzkali in Methylalkohol unter Druck (B., H., *B.* **34**, 2337). — Nadeln (aus verdünntem Alhohol). Schmelzp.: 134°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Aether und Benzol. Giebt mit siedender Jodwasserstoffsäure kein CH_3J ab.

1-o-Tolylurazol *s. Hptw. Bd. IV, S. 802.*

1-p-Tolylurazol *s. Hptw. Bd. IV, S. 805.*

1-Phenyl-4-p-Tolylurazol $C_{15}H_{13}O_2N_3 = C_7H_7.N<^{CO—N.C_6H_5}_{C(OH):N}$. *B.* Durch Einwirkung verdünnter Natronlauge auf 2-Phenyl-4-p-Tolylsemicarbazid-1-Carbonsäureäthylester (B., H., *B.* **34**, 2338). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 189—190°. Fast unlöslich in Aether und Benzol.

1-p-Tolyl-4-Phenylurazol $C_{15}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5.N<^{CO\ \ N.C_7H_7}_{C(OH):N}$. *B.* Durch Einwirkung verdünnter Natronlauge auf 2-p-Tolyl-4-Phenylsemicarbazid-1-Carbonsäureäthylester (B., H., *B.* **34**, 2338). — Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 201°. Schwer löslich, ausser in siedendem Alkohol und Eisessig.

1-Phenyl-4-Benzylurazol $C_{15}H_{13}O_2N_3 = (C_6H_5)(C_6H_5.CH_2)C_2N_3O.OH$. Täfelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 232°. Löslich in siedendem Eisessig und Alkohol. Fast unlöslich in Wasser (B., H., *B.* **34**, 232).

1-Naphtylurazol $C_{12}H_9O_2N_3 = NH<^{CO—N.C_{10}H_7}_{C(OH):N}$. a) α-Naphtylverbindung. *B.* Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf 1-α-Naphtyl-4-Aminourazol (B., GROHMANN, *B.* **34**, 2324). — Nadelbüschel aus Wasser. Schmelzp.: 233—234°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Aether, Benzol und Chloroform.

b) *β*-**Naphtylverbindung.** *B.* Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf 1-*β*-Naphtyl-4-Aminourazol (B., G., *B.* **34**, 2326). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 287°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform.

Monoacetylurazol $C_4H_5O_3N_3 = C_2O_2N_3H_2(C_2H_3O)$. *B.* Aus Diacetylurazol (s. u.) und siedendem Wasser (C., *C.* **1898** I, 39). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 221,5°.

1-Phenyl-3-Acetoxy-4-Methyltriazolon(5) $C_{11}H_{11}O_3N_3 =$
$CH_3.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{———}N.C_6H_5}{C(O.CO.CH_3):N}$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 129° (B., H., *B.* **34**, 2333).

Acetyl-1,4-Diphenylurazol $C_{16}H_{13}O_3N_3 = (C_6H_5)_2C_2N_3O(O.CO.CH_3)$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 166°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Ligroïn und Wasser (B., H., *B.* **34**, 2337).

Diacetylurazol $C_6H_7O_4N_3 = C_2O_2N_3H(C_2H_3O)_2$. *B.* Aus 1 Thl. Urazol (S. 746) und 6 Thln. Essigsäureanhydrid durch ½-stdg. Kochen (C., *C.* **1898** I, 39). — Weisse Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 206°. Unlöslich in Aether. Zeigt saure Reaction.

Triacetylurazol $C_8H_9O_5N_3 = C_2O_2N_3(C_2H_3O)_3$. *B.* 1 Thl. Diacetylurazol (s. o.) wird mit 6 Thln Essigsäureanhydrid 5 Stunden erhitzt und die Lösung im Vacuum verdunstet (C., *C.* **1898** I, 39). — Prismen (aus wasserfreiem Benzol). Schmelzp.: 188°.

Thiourazol $C_2H_3ON_3S = HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CS.NH}{CO.NH} = N<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(SH).NH}{CO\quad NH} = N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CS\text{—}NH}{C(OH).NH}$ u. s. w.
B. Entsteht neben salzsaurem Thiosemicarbazid und NH_4Cl bei ½-stdg. Kochen von 5 g Hydrazimonothiodicarbonamid mit 25 g Salzsäure (D: 1,19) (Freund, Schander, *B.* **29**, 2509). Entsteht neben Diphenylharnstoff und salzsaurem Semicarbazid beim Kochen von Thiocarbaminyl-Phenylsemicarbazid mit Salzsäure (D: 1,19) (Fr., Sch.). — Warzen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 177°. Kaum löslich in Fuselöl, Essigäther und $CHCl_3$. Wird beim Erwärmen mit $FeCl_3$ oder H_2O_2 nicht verändert. Löslich in verdünnter Natronlauge.

1-Phenyl-5-Thiourazol $C_8H_7ON_3S = NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CS\text{——}N.C_6H_5}{C(OH):N}$ bezw. $N<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(SH).N.C_6H_5}{C(OH):N}$.
B. Neben dem schwer löslichen, mikrokrystallinischen **Disulfid** vom Schmelzp.: 220°, bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf 1-Phenyl-4-Amino-5-Thiourazol (Busch, Grohmann, *B.* **34**, 2329). — Flache Nadeln oder Blätter aus Wasser. Schmelzp.: 229° bis 230°. Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol und siedendem Wasser, fast unlöslich in Aether und Benzol.

1-Methyl-4-Phenyl-3-Thiourazol $C_6H_5.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CS.NH}{CO.N.CH_3}$ s. *Spl. Bd. II, S. 202, Z. 14 v. o.*

1,4-Diphenyl-3-Thiourazol, 1,4-Diphenyltriazolon(5)-thiol(3) $C_{14}H_{11}ON_3S =$
$C_6H_5.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{——}N.C_6H_5}{C(SH):N}$. *B.* Durch Behandeln des 1,4-Diphenyltriazolon(5)-Disulfids(3,3′) (s. u.) mit Natriumamalgam in verdünntem Alkohol (B., Wolpert, *B.* **34**, 310). — Krystallinische Masse aus Alkohol. Schmelzp.: 135°.

S-Methyläther $C_{15}H_{13}ON_3S = C_6H_5.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{———}N.C_6H_5}{C(S.CH_3):N}$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 1,4-Diphenyltriazolthion(5)-3-Thiomethan (S. 750) mit HgO in Benzol auf 150° (B., W., *B.* **34**, 309). Durch Methyliren des 1,4-Diphenyltriazolon(5)-thiols(3) (s. o.) (B., W.). Aus *β*-Phenylhydrazino-Phenylimino-Methan[illegible]methan und Phosgen in Aether bei Gegenwart von Pyridin (B., Holzmann, *B.* **34**, [illegible]). — Würfelähnliche Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 103°. Sehr leicht löslich in [illegible] warmem Alkohol, löslich in Aether, unlöslich in Wasser.

1,4-Diphenyltriazolon(5)-Disulfid(3,3′) C_{28}[illegible] . *B.* Durch Erhitzen von 1,4-Diphenyltriazolthion(5)-thiol[illegible] Benzol auf 150° (B., W., *B.* **34**, 310). — Schmelzp.: 227°. Seh[illegible]

1-Phenyl-3-Aethoxy-4-Acetyltriazolthion[illegible]
$C_6H_5.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C.O.C_2H_5}{CS.N.CO.}$[illegible] Aus Acetylrhodanid ([illegible]

thioncarbazinsäureäthylester (S. 437) (WHEELER, DUSTIN, *Am.* **24**, 438). — Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 93—94°.

1-Phenyl-3-Aethoxy-4-Benzoyltriazolthion(5) $C_{17}H_{15}O_2N_3S$ = $C_6H_5.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C.O.C_2H_5}{CS.N.CO.C_6H_5}$. *B.* Analog der 4-Acetylverbindung (s. o.) (WH., D., *Am.* **24**, 438) — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 136—138°.

Dithiourazol $C_2H_3N_3S_2$ = $NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CS.NH}{CS.NH}$ (bezw. desmotrope Formen). *B.* Entsteht neben salzsaurem Iminothiourazol bei 1-stdg. Kochen von 20 g Hydrazindithiodicarbonamid mit 100 ccm Salzsäure (D: 1,19) (FREUND, IMGART, *B.* **28**, 949). Man kocht die nach 24 Stunden ausgeschiedenen Krystalle mit viel Wasser und lässt die filtrirte Lösung einige Stunden stehen, wobei sich Dithiourazol ausscheidet. — Säulen (aus Wasser). Schmelzp.: 245° (unter Zersetzung). Leicht löslich in verdünnten Alkalien. Liefert bei der Oxydation eine Verbindung $C_2HN_3S_2$ (s. u.).

Verbindung $C_2HN_3S_2$. *B.* Bei der Oxydation von Dithiourazol (s. o.) mit $FeCl_3$ oder H_2O_2 u. s. w. (F., I., *B.* **28**, 949). — Gelbe Täfelchen. Schmelzp.: 244—245°. Sehr wenig löslich in Nitrobenzol, unlöslich in Alkohol u. s. w. Wird beim Kochen mit Alkalien in Dithiourazol zurückverwandelt.

4-Aethyldithiourazol $C_4H_7N_3S_2$ = $C_2H_5.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CS.NH}{CS.NH}$. *B.* Entsteht neben salzsaurem 1-Aethyläthyliminothiurazol bei 20 Minuten langem Erhitzen von 10 g Hydrazindithiodicarbonäthylamid mit 30 ccm Salzsäure (D: 1,19) (F., I., *B.* **28**, 951). — Säulen (aus Wasser). Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und heissem Wasser. Bei der Oxydation entsteht eine Verbindung $C_4H_5N_3S_2$ (s. u.). Beim Erhitzen mit Natriumäthylat und CH_3J + Alkohol entsteht Methyl-4-Aethyldithiourazol (s. u.). — $Ag.C_4H_6N_3S_2$. Krystallinisch.

Verbindung $C_4H_5N_3S_2$. *B.* Bei der Oxydation von 4-Aethyldithiourazol (s. o.) mit H_2O_2 (oder auch salpetriger Säure, $FeCl_3$) (F., I., *B.* **28**, 953). — Gelbe Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 198°. Löslich in conc. Salzsäure. Wird durch alkoholisches Schwefelammonium, wie auch durch Erwärmen mit Kalilauge in 4-Aethyldithiourazol zurückverwandelt.

Nitrosoderivat des 4-Aethyldithiourazols $C_4H_6ON_4S_2$ = $C_4H_6(NO)N_3S_2$. Nadeln (aus Alkohol.). Schmelzp.: 118—120° (F., I.). Leicht löslich in Fuselöl, schwer in kaltem Alkohol.

x-Methyl-4-Aethyldithiourazol $C_5H_9N_3S_2$ = $C_4H_6(CH_3)N_3S_2$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 1 Mol. 4-Aethyldithiourazol (s. o.) mit 1 Mol. Natriumäthylat und 1 Mol. CH_3J + Alkohol (F., I., *B.* **28**, 953). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 88°.

4-Allyldithiourazol $C_5H_7N_3S_2$ = $C_3H_5.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CS.NH}{CS.NH}$. *B.* Entsteht neben 1-Allyl-5-Allylimino-2-Thiourazol und Dipropylenpseudohydrazodicarbonthioamid (s. u.) beim Kochen, bis zur Lösung, von 1 Thl. Hydrazindithiodicarbondiallylamid mit 5 Thln. Salzsäure (D: 1,19) (F., HEILBRUN, *B.* **29**, 860). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 136—137°. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung mit H_2O_2 entsteht eine Azoverbindung (?) $C_5H_5N_3S_2$ (S. 750). — $Ag_2.C_5H_5N_3S_2$. Käsiger Niederschlag.

„Dipropylenpseudohydrazodicarbonthioamid" $C_8H_{14}N_4S_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3.CH.S}{CH_2.N}{>}C.NH.$ $NH.C\lessgtr\genfrac{}{}{0pt}{}{S.CH.CH_3}{N.CH_2}$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3.CH\text{—}S}{CH_2.NH}{>}C:N.N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{S\text{—}CH.CH_3}{NH.CH_2}$. *B.* Entsteht neben Allyldithiourazol (s. o.) und 1-Allyl-5-Allylimino-2-Thiourazol beim Kochen von Hydrazindithiodicarbondiallylamid mit Salzsäure (D: 1,19) (F., H., *B.* **29**, 862). Man neutralisirt die vom Allyldithiourazol abfiltrirte Mutterlauge nahezu mit Soda, fällt die filtrirte Lösung mit überschüssiger Soda und krystallisirt den entstandenen Niederschlag wiederholt aus heissem Alkohol um, wobei das 1-Allyl 5-Allylimino-2-Thiourazol gelöst bleibt. — Nadeln oder compacte Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 196—197°. Unlöslich in Wasser. — $C_8H_{14}N_4S_2.2HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 216—217°. Leicht löslich in Wasser. — $C_8H_{14}N_4S_2.2HCl.PtCl_4$. Zersetzt sich gegen 240°.

Dinitrosoderivat $C_8H_{12}O_2N_6S_2$ = $C_8H_{12}(NO)_2N_4S_2$. Gelb. Zersetzt sich gegen 171° (F., H.). Unlöslich in Alkohol u. s. w.

Dimethylderivat $C_{10}H_{18}N_4S_2$ = $C_8H_{12}(CH_3)_2N_4S_2$. *B.* Bei $1\frac{1}{2}$-stdg. Erhitzen im Rohre auf 100° von 3 g Dipropylenpseudohydrazodicarbonthioamid (s. o.) mit Holzgeist und überschüssigem CH_3J (F., H., *B.* **29**, 863). — Oel.

Diacetylderivat $C_{12}H_{12}O_2N_4S_2 = C_8H_{12}(C_2H_3O)_2N_4S_2$. Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 242° (F., H.).

Azoverbindung (?) $C_6H_8N_6S_4$. *B.* Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung von 4-Allyldithiourazol (S. 749) mit Wasserstoffsuperoxyd (F., H., *B.* **29**, 861). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 166—167°.

x-Methyl-4-Allyldithiourazol $C_6H_9N_3S_2 = C_5H_6(CH_3)N_3S_2$. *B.* Bei 20 Minuten langem Kochen von 2 g 4-Allyldithiourazol (S. 749), gelöst in Alkohol, mit 6,3 ccm Natriumäthylatlösung (enthaltend 0,02 g Natrium in 1 ccm) und überschüssigem CH_3J (F., H., *B.* **29**, 860). — Platte Säulen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 68—70°. Wird von rauchender Salzsäure bei 110° nicht zersetzt. — $C_6H_9N_3S_2.HCl$. Nadeln (aus Alkohol-Aether). Schmelzp.: 159—160°.

4-Phenyldithiourazol $C_6H_5.N<^{CS.NH}_{CS.NH}$ *s. Spl. Bd. II, S. 202, Z. 21 v. o.*

1,4-Diphenyltriazolthion(5)-thiol(3) $C_{14}H_{11}N_3S_2 = C_6H_5.N<^{CS—N.C_6H_5}_{C(SH):N}$. *B.* Aus phenyldithiocarbazinsaurem Kalium (S. 437) und Phenylsenföl in Alkohol bei Gegenwart von etwas Alkali (BUSCH, WOLPERT, *B.* **34**, 308). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 177—178°. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Eisessig und Benzol. Durch Erhitzen mit HgO entsteht 1,4-Diphenyltriazolon(5)-Disulfid(3,3') (S. 748).

S-Methyläther, 1,4-Diphenyltriazolthion(5)-3-Thiomethan $C_{15}H_{13}N_3S_2 = C_6H_5.N<^{CS—N.C_6H_5}_{C(S.CH_3):N}$. *B.* Durch Zufügen von Kali und CH_3J zu 1,4-Diphenyltriazolthion(5)-thiol(3) (s. o.), gelöst in wenig Alkohol (B., W., *B.* **34**, 309). Aus β-Phenylhydrazino-Phenylimino-Methanthiomethan (S. 442) und Thiophosgen (Spl. Bd. I, S. 456) in Aether (B., HOLZMANN, *B.* **34**, 342). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 119—120° bezw. 124—125°. Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder Kochen mit Alkali geht die niedrigschmelzende Modification in die hochschmelzende über. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Ligroïn. Geht durch Erhitzen mit HgO und Benzol in den S-Methyläther des 1,4-Diphenyltriazolon(5)-thiols(3) (S. 748) über.

S-p-Aminophenyläther $C_{20}H_{16}N_4S_2 = C_6H_5.N<^{CS—N.C_6H_5}_{C(S.C_6H_4.NH_2):N}$. *B.* Durch Kochen von 1,4-Diphenyltriazolthion(5)-disulfid(3,3') (s. u.), suspendirt in Alkohol, mit Anilin (B., W., *B.* **34**, 311). — Gelbliche Nadeln (aus verdünntem Alkohol oder Benzol-Ligroïn). Schmelzp.: 175°. Sehr wenig löslich in Aether, ziemlich leicht in Chloroform. — $C_{20}H_{16}N_4S_2.HCl$. Nädelchen aus Alkohol-Aether. Wird von Wasser zerlegt.

S-p-Aethylaminophenyläther $C_{22}H_{20}N_4S_2 = C_6H_5.N<^{CS—N.C_6H_5}_{C(S.C_6H_4.NH.C_2H_5):N}$. *B.* Durch Kochen von 1,4-Diphenyltriazolthion(5)-Disulfid(3,3') (s. u.), suspendirt in Alkohol, mit Aethylanilin (Spl. Bd. II, S. 153) (B., W., *B.* **34**, 312). — Gelbe Krystalle aus Benzol-Ligroïn. Schmelzp.: 182°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Benzol und Ligroïn.

Nitrosamin $C_{22}H_{19}ON_5S_2 = C_{14}H_{10}[S.C_6H_4.N(NO).C_2H_5]N_3S$. Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 127°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Aether (B., W., *B.* **34**, 312).

1,4-Diphenyltriazolthion(5)-disulfid(3,3') $C_{28}H_{20}N_6S_4 = \left[\begin{array}{l} C_6H_5.N—N \\ \quad SC \quad C.S— \\ \quad\quad N.C_6H_5 \end{array}\right]_2$. *B.* Durch Einwirkung von Jod auf das Kaliumsalz des 1,4-Diphenyltriazolthion(5)-thiols(3) (s. o.) in Alkohol (B., W., *B.* **34**, 311). — Gelbe Nädelchen (aus Chloroform + Alkohol). Schmelzp.: 147—148°. Wird von alkoholischem Ammoniak in 1,4-Diphenyl-5-Thiotriazolonyl-3-Hydrothiamin (S. 751) übergeführt. Mit Anilin entsteht der S-p-Aminophenyläther des 1,4-Diphenyltriazolthion(5)-thiols(3) (s. o.).

1-Phenyl-4-p-Tolyltriazolthion(5)-thiol(3) $C_{15}H_{13}N_3S_2 = C_7H_7.N<^{CS—N.C_6H_5}_{C(SH):N}$. *B.* Durch Einwirkung von p-Tolylsenföl (Spl. zu Bd. II, S. 497) auf eine alkoholisch-alkalische Lösung von phenyldithiocarbazinsaurem Kalium (B., W., *B.* **34**, 317). — Gelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 178°.

S-Methyläther $C_{16}H_{15}N_3S_2 = C_{15}H_{12}(S.CH_3)N_3S$. Blättchen oder Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 152° (B., W., *B.* **34**, 318).

1-p-Tolyl-4-Phenyltriazolthion(5)-thiol(3) $C_{15}H_{13}N_3S_2 = C_6H_5.N\left\langle\begin{array}{l}CS\text{——}N.C_7H_7\\ C(SH):N\end{array}\right.$. *B.* Durch Erwärmen von p-tolyldithiocarbazinsaurem Kalium mit Phenylsenföl in Alkohol (B., W., *B.* **34**, 314). — Hellgelbe Nadelbüschel aus Eisessig, wasserhelle Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 162—163°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Chloroform. — $Na.C_{15}H_{12}N_3S_2$. Wasserhelle Nadeln oder Prismen aus Natronlauge, die beim Aufbewahren rasch milchig-trüb werden. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in conc. Natronlauge.

S-Methyläther $C_{16}H_{15}N_3S_2 = C_{15}H_{12}(S.CH_3)N_3S$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 153°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol (B., W., *B.* **34**, 315).

1-p-Tolyl-4-Phenyltriazolthion(5)-disulfid(3,3') $C_{30}H_{24}N_6S_4 = [—S.(C_6H_5)(C_7H_7)C_2N_3S]_2$. *B.* Durch Oxydation des 1-p-Tolyl-4-Phenyltriazolthion(5)-thiols(3) (s. o.) mit $FeCl_3$ in salzsaurer alkoholischer Lösung (B., W., *B.* **34**, 315). — Gelbe Nädelchen (aus Chloroform + Alkohol). Schmelzp.: 205°.

1-α-Naphtyl-4-Phenyltriazolthion(5)-thiol(3) $C_{18}H_{13}N_3S_2 = (HS)(C_{10}H_7)(C_6H_5)C_2N_3S$. *B.* Aus α-naphtyldithiocarbazinsaurem Kalium und Phenylsenföl in Alkohol (B., W., *B.* **34**, 319) — Kugelige Aggregate aus Alkohol. Schmelzp.: 120°.

S-Methyläther $C_{19}H_{15}N_3S_2 = (CH_3.S)(C_{10}H_7)(C_6H_5)C_2N_3S$. Nädelchen. Schmelzp.: 197—198°. Schwer löslich in Alkohol (B., W., *B.* **34**, 319).

Acetyldithiourazol $C_4H_5ON_3S_2 = C_2H_2(C_2H_3O)N_3S_2$. Täfelchen. Schmelzp.: 300° (unter Zersetzung) (FREUND, IMGART, *B.* **28**, 950). Leicht löslich in verdünnten Alkalien.

x-Acetyl-4-Allyldithiourazol $C_7H_9ON_3S_2 = C_5H_6(C_2H_3O)N_3S_2$. *B.* Beim Kochen des Diacetylderivats (s. u.) mit Wasser (F., HEILBRUN, *B.* **29**, 861). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 176—177°. Leicht löslich in Soda.

x-Diacetyl-4-Allyldithiourazol $C_9H_{11}O_2N_3S_2 = C_5H_5(C_2H_3O)_2N_3S_2$. *B.* Entsteht neben wenig Monoacetylderivat (s. o.) bei gelindem Erwärmen von 4-Allyldithiourazol (S. 749) mit Essigsäureanhydrid (F., H., *B.* **29**, 861). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 94,5°. Unlöslich in Wasser. Geht schon beim Auflösen in Alkohol oder Benzol, theilweise in das Monoacetylderivat über.

1,4-Diphenyl-5-Thiotriazolonyl-3-Hydrothiamin $C_{14}H_{12}N_4S_2 =$ $C_6H_5.N\left\langle\begin{array}{l}CS\text{———}N.C_6H_5\\ C(S.NH_2):N\end{array}\right.$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf 1,4-Diphenyltriazolthion(5)-disulfid(3,3') (S. 750) (B., W., *B.* **34**, 311). — Nädelchen aus Ligroin. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol und Aether. Geht durch Stehenlassen oder Erwärmen der alkoholischen Lösung wieder in das Disulfid über.

1,4-Diphenyltriazolthion(5)-Sulfonsäure(3) $C_{14}H_{11}O_3N_3S_2 =$ $C_6H_5.N\left\langle\begin{array}{l}CS\text{———}N.C_6H_5\\ C(SO_3H):N\end{array}\right.$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 1,4-Diphenyltriazolthion(5)-thiols(3) (S. 750) mit $KMnO_4$ (B., W., *B.* **34**, 310). — $K.C_{14}H_{10}O_3N_3S_2$. Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 343°.

Verbindungen $C_2H_3ON_3$. a) **2-Aminooxbiazol** bezw. **2-Iminooxbiazolin** $\begin{array}{l}N\ -\ N\\ H_2N.C.O.CH\end{array} = \begin{array}{l}NH.N\\ HN:C.O.CH\end{array}$.

2-Phenylimino-3-Phenyl-5-Aethoxy-Oxbiazolin $C_{16}H_{15}O_2N_3 = \begin{array}{l}C_6H_5\text{—}N\quad N\\ C_6H_5.N:C.O.C.O.C_2H_5\end{array}$. *B.* Aus Aethylbromid, Natriumäthylat und Phenylhydrazin-a-Carbonsäureanilid-b-Thiocarbonsäureäthylester (WHEELER, DUSTIN, *Am.* **24**, 442). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 86°.

2-Aminooxbiazolon(5)-Propionsäure(4)-Aethylester $C_7H_{11}O_4N_3 =$ $\begin{array}{l}N\quad N.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5\\ H_2N.C.O.CO\end{array}$. *B.* Durch Erhitzen von Semicarbazinopropionester, Phosgen und $NaHCO_3$ in Benzol, bis zum Aufhören der CO_2-Entwickelung (BAILEY, ACREE, *B.* **33**, 1537). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 57°. Siedet bei 195° unter geringer Gelbfärbung. Schmeckt intensiv bitter.

2-Phenylimino-3-Phenyl-5-Benzylthio-Oxbiazolin $C_{21}H_{17}ON_3S =$ $\begin{array}{l}C_6H_5.N\text{—}\ N\\ C_6H_5.N:C.O.CS\ C_7H_7\end{array}$. *B.* Aus Phenylhydrazin-a-Carbonsäureanilid-b-Thiocarbonsäureäthylester, Benzylchlorid und KOH (WH., D., *Am.* **24**, 442). — Schmelzp.: 110—112°.

5-Methyl-3-Mercaptotriazol $C_9H_9N_3S$ = $\frac{N:C(SH)}{C_6H_5.N.C(CH_3)}>N$. *B.* Aus dem Aethylacetatderivat der Acetyldithiocarbaminsäure und Phenylhydrazin in Alkohol (WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* **27**, 267). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 163—164°. Schwer löslich in Alkohol.

b) *Methyl-Iminothiobiazolin $CH_3.C \lesssim \frac{N.NH}{S} > C:NH$ (S. *1106—1107*). Das *Acetylderivat: $C_4H_5ON_3S$ (S. *1106*, Z. [illegible]) ist wahrscheinlich zu formuliren: $CH_3.C \lesssim \frac{N.N}{S} > C.NH.CO.CH_3$ (vgl. YOUNG, EYRE, *Soc.* **79**, 56).

d) Methyl-Endothio-Dihydrotriazol $\frac{HN \text{———} N}{CH_3.C \lesssim \frac{S}{NH} > \ddot{C}}$. Diphenyl-Methyl-Endothio-Dihydrotriazol $C_{15}H_{13}N_3S$ = $\frac{C_6H_5.N \text{———} N}{CH_3.C \lesssim \frac{S}{N(C_6H_5)} > \ddot{C}}$. *B.* Aus Endothiomethylphenylthiobiazolin (S. 479) und Anilin bei 140—150° (BUSCH, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **67**, 254). Aus dem Reactionsproduct $C_{15}H_{14}N_3SCl$ zwischen 1.4-Diphenylthiosemicarbazid und Acetylchlorid (S. 453, Z. [illegible] v. u.) durch alkoholisches Ammoniak (B., S. u. I.). — Stumpfe Nadeln (aus Chloroform-Alkohol). Schmelzp.: 255°. Unlöslich in Aether, ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Phenylbenzyl-Methyl-Endothio-Dihydrotriazol $C_{16}H_{15}N_3S$ = $\frac{C_6H_5.N \text{———} N}{CH_3.C \lesssim \frac{S}{N(CH_2.C_6H_5)} > \ddot{C}}$. *B.* Aus Methylphenyljodthiobiazolinthiomethan (S. 479—480) und Benzylamin (Hptw. Bd. II, S. [illegible]) unter Entwickelung von $CH_3.SH$ (B., SCH., *J. pr.* [2] **67**, [illegible]). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 205°. Leicht löslich in Chloroform, [illegible] in Alkohol.

e) 2-Aminopyrithiazin(1.3.4) $CH \lesssim \frac{N—N}{CH_2.S} > C.NH_2$. 4-Phenyl-2-Aminopyrithiazinon-5 $C_9H_9ON_3S$ = $CO \lesssim \frac{N(C_6H_5).N}{CH_2 \text{——} S} > C.NH_2$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von Phenylthiosemicarbazid-S-Essigsäure (S. 444) auf 150° (HARRIES, KLAMT, *B.* **33**, 1155). — [illegible]. Durch 6—7-stdg. Kochen von 50 g Rhodanessigester (Hptw. Bd. I, S. 1257) mit 33 g Phenylhydrazin und absolutem Alkohol (H., KL.). — Säulen aus Alkohol. Schmelzpunkt: [illegible]°. Löslich in 18 Vol. siedendem Alkohol bezw. 230—240 Vol. siedendem Wasser, unlöslich in Aether. In conc. Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich, die auf Zusatz von Wasser verschwindet. Wird von alkoholischer Salzsäure unter Abspaltung von Phenylhydrazin zersetzt. Warme 30%ige Kalilauge löst unter Rothfärbung, beim Abkühlen fallen [illegible] Prismen des Kaliumsalzes aus. Concentrirtere Kalilauge zersetzt beim Erhitzen. Die siedend. alkalische Lösung fällt Metallsalze als Sulfide.

3. *Basen $C_4H_7N_3$ (S. *1107—1109*).

1) *4,5-Dimethyl-1,2,3-Triazol, Dimethylosotriazol* $\frac{CH_3.C.NH}{CH_3.C—N}>N$ = $\frac{CH_3.C:N}{CH_3.C:N}>NH$ (S. *1107—1108*). Dimethyl-2-p-Chlorphenylosotriazol $C_{10}H_{10}N_3Cl$ = $\frac{CH_3.C:N}{CH_3.C:N}>N.C_6H_4Cl$. *B.* Bei der Einwirkung von HCl auf Dimethyl-N-Phenyloxypyrrodiazol (S. 757) (PONZIO, *J. pr.* [2] **57**, 169; *G.* **29** I, 277). Beim Erhitzen von Dimethylphenylosotriazol (Hptw. Bd. IV, S. 1107) mit der berechneten Menge Chlor, in Wasser gelöst (P.). Durch Behandlung von Diacetyl-p-Chlorphenylhydrazoxim mit PCl_5 (P.). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 152°. Kp: 265°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether und Ligroin.

*Dimethyl-2-p-Bromphenylosotriazol $C_{10}H_{10}N_3Br$ = $C_4H_6N_3.C_6H_4Br$ (S. *1107*). *B.* Aus Dimethylphenylosotriazol (Hptw. Bd. IV, S. 1107) und Brom, gelöst in Wasser (P., *J. pr.* [2] **57**, 171; *G.* **29** I, 282). Aus Dimethyl-N-Phenyloxypyrrodiazol (S. 757) und HBr bei 130° (P.). Aus Diacetyl-p-Bromphenylhydrazoxim und PCl_5 (P.). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 154—155° (P.).

Dimethyl-2-p-Jodphenylosotriazol $C_{10}H_{10}N_3J$ = $C_4H_6N_3.C_6H_4J$. *B.* Bei der Einwirkung von HJ auf Dimethyl-N-Phenyloxypyrrodiazol (S. 757) (P., *J. pr.* [2] **57**, 171;

G. **29** I, 283). Bei der Einwirkung von Jod auf Dimethylphenylosotriazol (Hptw. Bd. IV, S. 1107) (P.). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 142—143°.

***Dimethyl-2-p-Nitrophenylosotriazol** $C_{10}H_{10}O_2N_4 = C_4H_6N_3.C_6H_4.NO_2$ (*S. 1107, Z. 16 v. u.*). Zur Constitution vgl.: P., *G.* **29** I, 280.

Dimethyl-2-p-Chlornitrophenylosotriazol $C_{10}H_9O_2N_4Cl = C_4H_6N_3.C_6H_3Cl.NO_2$. *B.* Durch Erhitzen von Dimethyl-2-p-Chlorphenylosotriazol (S. 756) mit Salpetersäure (P., *J. pr.* [2] **57**, 170; *G.* **29** I, 280). — Nadeln. Schmelzp.: 116°.

Dimethyl-2-p-Bromnitrophenylosotriazol $C_{10}H_9O_2N_4Br = C_4H_6N_3.C_6H_3Br.NO_2$. *B.* Beim Auflösen von Dimethyl-2-p-Bromphenylosotriazol (S. 756) in rauchender Salpetersäure (D: 1,52) (P., *G.* **29** I, 282). — Nädelchen. Schmelzp.: 119—120°. Löslich in Aether und Chloroform.

***Dimethyl-N-Phenyloxypyrrodiazol, 2-Phenyl-4,5-Dimethyl-1,5-Endooxy-1,5-Dihydro-1,2,3-Triazol** $C_{10}H_{11}ON_3 = \begin{matrix} CH_3.C & -O- & N \\ CH_3.C & & N \end{matrix} > N.C_6H_5$ (*S. 1108, Z. 1 v. o.*). Giebt bei der Einwirkung von HCl Dimethyl-2-p-Chlorphenylosotriazol (S. 756) (Ponzio, *G.* **29** I, 277).

Dimethyl-N-p-Tolyloxypyrrodiazol $C_{11}H_{13}ON_3 = \begin{matrix} CH_3.C & -O- & N \\ CH_3.C & & N \end{matrix} > N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus dem p-Tolylhydrazoxim des Diacetyls durch HgO (P., *G.* **31** II, 414). — Prismen aus Aether. Schmelzp.: 92—93°. — $C_{11}H_{13}ON_3.HCl$.

2) ***3(5)-Aethyl-1,2,4-Triazol*** $\begin{matrix} HN & CH \\ N:C(C_2H_5) & \end{matrix} > N = \begin{matrix} N & CH \\ HN.C(C_2H_5) & \end{matrix} > N = \begin{matrix} N & CH \\ N:C(C_2H_5) & \end{matrix} > NH$ (*S. 1108*). **1-Phenyl-3-Aethyl-5-Oxytriazol** $C_{10}H_{11}ON_3 = \begin{matrix} C_6H_5.N - C(OH) \\ N:C(C_2H_5) \end{matrix} > N$. *B.* Durch Kochen des 1-Phenyl-3-Aethyltriazolon(5)-Carbonsäureamids (s. u.) mit verdünnten Aetzalkalien (Rupe, Labhardt, *B.* **33**, 241). — Nadeln aus Alkohol. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

1-Phenyl-3-Aethyl-4-Methyltriazolon(5) $C_{11}H_{13}ON_3 = \begin{matrix} C_6H_5.N - CO \\ N:C(C_2H_5) \end{matrix} > N.CH_3$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 1-Phenyl-3-Aethyl-5-Oxytriazol (s. o.) mit CH_3J in Natriummethylatlösung auf 100° (R., L., *B.* **33**, 242). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 77—78°. Leicht löslich in Alkohol.

1-Phenyl-3-Aethyl-5-Acetoxytriazol $C_{12}H_{13}O_2N_3 = \begin{matrix} C_6H_5.N.C(O.CO.CH_3) \\ N - C(C_2H_5) \end{matrix} > N$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 62—63° (R., L., *B.* **33**, 242).

1-Phenyl-3-Aethyltriazolon(5)-Carbonsäure(4)-Amid $C_{11}H_{12}O_2N_4 = \begin{matrix} C_6H_5.N - CO \\ N:C(C_2H_5) \end{matrix} > N.CO.NH_2$. *B.* Aus s-Propionylphenylhydrazin und Harnstoffchlorid in Benzol (R., L., *B.* **33**, 240). — Nadeln aus Weingeist. Schmelzp.: 148°. Leicht löslich in heissem Alkohol. Geht durch Kochen mit Alkohol oder verdünnten Alkalien in 1-Phenyl-3-Aethyl-5-Oxytriazol (s. o.) über.

3-Oxy-5-Aethyltriazol-1-Propionsäure $C_7H_{11}O_3N_3 = \begin{matrix} N:C(OH) \\ HO_2C.CH(CH_3).N.C(C_2H_5) \end{matrix} > N$. *B.* Durch ½-stdg. Kochen des Propionylsemicarbazinopropionesters mit Barytwasser (Bailey, Acree, *B.* **33**, 1534). — Nadeln. Schwärzt sich bei 240°. Zersetzt sich unter Gasentwickelung bei 255°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

3) ***4-Amino-3-Methylpyrazol*** $NH < \begin{matrix} N{=}C.CH_3 \\ CH:C.NH_2 \end{matrix}$ (*S. 1108—1109*). ***4-Aminoantipyrin, 1-Phenyl-2,3-Dimethyl-4-Aminopyrazolon(5)** $C_{11}H_{13}ON_3 = C_6H_5.N < \begin{matrix} N(CH_3).C(CH_3) \\ CO - C.NH_2 \end{matrix}$ (*S. 1108—1109*). {*B.* .... (Knorr, Stolz, *A.* **293**, 59}; D.R.P. 71261; *Frdl.* III, 935). — Giebt mit salpetriger Säure eine rasch vergehende Rothfärbung (Hoffmann, *C.* **1900** I, 519).

*4-Dimethylaminoantipyrin, **1-Phenyl-2,3-Dimethyl-4-Dimethylaminopyrazolon(5)**, Pyramidon $C_{13}H_{17}ON_3 = C_6H_5.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3).C.CH_3}{CO \text{---} C.N(CH_3)_2}$ (*S. 1109*). [*B.* .... Knorr, Stolz ...; D.R.P. 90959; *Frdl.* IV, 1194). Aus den Salzen des Trimethylaminoantipyriniumhydroxyds (s. u.) durch Erhitzen in wässeriger oder alkoholischer Lösung (Höchster Farbw., D.R.P. 111724; *C.* **1900** II, 613). — Giebt mit salpetriger Säure Blaufärbung (B., *C.* **1900** I, 519). Reactionen: Jolles, *Fr.* **37**, 441. Eine Lösung von 0,10 g in 5 ccm Wasser wird auf Zusatz eines Tropfens Natriumhypochlorit oder mit einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung blau (in letzterem Falle bei 60—70° C.). Eisenchlorid bewirkt eine intensiv violette Farbung (Robillon, *C.* **1903** I, 642). Pharmakologische Wirkung: Filehne, *C.* **1897** II, 528. Nach dem Gebrauch von Pyramidon findet sich im Harn eine Verbindung, welche beim Stehen des Harns an der Luft allmählich in Rubazonsäure (vgl. S. 759) übergeht (Jaffe, *B.* **34**, 2737); ferner enthält der Harn Antipyrylharnstoff (S. 759) (J., *B.* **35**, 2891). — Salze: Ebert, Reuter, *Ch. Z.* **25**, 44. — Die camphersauren Salze wirken antipyretisch und antihydrotisch (H. F., D.R.P. 135729; *C.* **1902** II, 1229). Neutrales camphersaures Salz. Schmelzp.: 81—82°. Saures camphersaures Salz. Schmelzp.: 94°. — Salicylsaures Salz. Schmelzp.: 69—70°. — Acetsalicylsaures Salz. Schmelzp.: 66—70°.

Pyramidon-Orthoform $C_{21}H_{26}O_4N_4$. *B.* Aus (1 g) Orthoform (Spl. Bd. II, S. 904) und (1,38 g) 1-Phenyl-2,3-Dimethyl-4-Dimethylaminopyrazolon(5) durch Zusammenschmelzen bei 130—140° (Einhorn, Ruppert, *A.* **325**, 320). — Schwach gelbliche, rhombische Tafeln (aus Toluol). Schmelzp.: 76°. Löslich in Alkohol, Aether, Essigäther und Chloroform.

Pyramidon-Orthoform neu $C_{21}H_{26}O_4N_4$ („Orthoform neu" = 3-Amino-4-Oxybenzoesäuremethylester, Spl. Bd. II, S. 912—913). Prismen (aus Toluol). Schmelzp.: 65° bis 66° (Ei., Ru., *A.* **325**, 320; D.R.P. 126840; *C.* **1902** I, 78).

Trimethylaminoantipyriniumhydroxyd $C_{14}H_{21}O_2N_3 = C_6H_5.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3).C.CH_3}{CO \text{---} C.N(CH_3)_3.OH}$. *B.* Die Salze entstehen neben Pyramidon (s. o.) bei der Methylirung des 4-Aminoantipyrins (S. 757) (Eb., Re., *Ch. Z.* **25**, 44). — Die Ammoniumbase zersetzt sich beim Einengen ihrer Lösung in Acetylmethylphenylhydrazin und Betaïn. Erhitzt man aber die Salze (Jodid (Hptw. Bd. IV, S. 1109, Z. 8 v. o.), Sulfat, Acetat, Formiat, Tartrat, Benzoat und Benzolsulfonat) für sich, so entsteht glatt das Pyramidon (H. F., D.R.P. 111724; *C.* **1900** II, 613). — Pikrat. Schmelzp.: 145° (Eb., Re.).

1-Phenyl-2-Aethyl-3-Methyl-4-Aminopyrazolon(5) $C_{12}H_{15}ON_3 = C_6H_5.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_2H_5).C.CH_3}{CO \text{---} C.NH_2}$. *B.* Durch Reduction von 1-Phenyl-2-Aethyl-3-Methyl-4-Nitrosopyrazolon(5) (H. F., D.R.P. 91504; *Frdl.* IV, 1195). — Gelbe Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 117°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol (H. F., D.R.P. 92009; *Frdl.* IV, 1197).

1-Phenyl-2-Aethyl-3-Methyl-4-Dimethylaminopyrazolon(5) $C_{14}H_{19}ON_3 = C_6H_5.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_2H_5).C.CH_3}{CO \text{---} C.N(CH_3)_2}$. *B.* Durch Methyliren von 1-Phenyl-2-Aethyl-3-Methyl-4-Aminopyrazolon(5) (s. o.) (H. F., D.R.P. 91504; *Frdl.* IV, 1195). — Blassgelbe Prismen (aus Ligroïn + etwas Essigester). Schmelzp.: 107°. Leicht löslich.

1-Phenyl-2,3-Dimethyl-4-Diäthylaminopyrazolon(5) $C_{15}H_{21}ON_3 = C_6H_5.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3).C.CH_3}{CO \text{---} C.N(C_2H_5)_2}$. *B.* Durch 1—2 stdg. Erhitzen von 10 Thln. 4-Aminoantipyrin (S. 757) mit 11 Thln. Aethylbromid und 2 Thln. Aetznatron in 10 Thln. Alkohol auf 120° (H. F., D.R.P. 91504; *Frdl.* IV, 1195). — Blättchen aus Ligroïn. Schmelzpunkt: 65°. Leicht löslich.

1-Tolyl-2,3-Dimethyl-4-Aminopyrazolon(5) $C_{12}H_{15}ON_3 = CH_3.C_6H_4.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3).C.CH_3}{CO \text{---} C.NH_2}$. a) o-Tolylverbindung. Schmelzp.: 117—118°. Leicht löslich in Wasser und Benzol, schwer in Aether (H. F., D.R.P. 92009; *Frdl.* IV, 1198). — Saures Tartrat. Schmelzp.: 154°.

b) p-Tolylverbindung. Schmelzp.: 118—119°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und heissem Benzol (H. F., D.R.P. 92009; *Frdl.* IV, 1198).

1-p-Tolyl-2,3-Dimethyl-4-Dimethylaminopyrazolon(5) $C_{14}H_{19}ON_3 = (C_7H_7)(CH_3)_2.N(CH_3)_2.C_3ON_2$. Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 104—105°. In Wasser am leichtesten bei 35° löslich (H. F., D.R.P. 92536; *Frdl.* IV, 1196).

1-Tolyl-2-Aethyl-3-Methyl-4-Aminopyrazolon(5) $C_{13}H_{17}ON_3$ = $CH_3.C_6H_4.N<\begin{matrix}N(C_2H_5).C.CH_3 \\ CO \text{---} C.NH_2\end{matrix}$. a) o-Tolylverbindung. Schmelzp.: 129—130°. Leicht löslich in Wasser und heissem Benzol, schwer in Aether (H. F., D.R.P. 92009; *Frdl.* **IV**, 1198). — Saures Tartrat. Schmelzp.: 145°.

b) p-Tolylverbindung. Wasserhaltige Krystalle. Schmelzp.: 54°. Leicht löslich in Wasser und Benzol (H. F., D.R.P. 92009; *Frdl.* **IV**, 1198).

1-p-Tolyl-2,3-Dimethyl-4-Diäthylaminopyrazolon(5) $C_{16}H_{23}ON_3$ = $CH_3.C_6H_4.N<\begin{matrix}N(CH_3).C.CH_3 \\ CO \quad C.N(C_2H_5)_2\end{matrix}$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 85°. In warmem Wasser schwerer löslich als in kaltem (H. F., D.R.P. 92536; *Frdl.* **IV**, 1196).

***Antipyrylharnstoff** $C_{12}H_{14}O_2N_4$ = $(CH_3)_2^{2.3}(NH.CO.NH_2)^4(C_6H_5)^1C_3ON_2$ (*S. 1109*). *B.* Im Organismus aus Pyramidon (S. 758) (JAFFE, *B.* **35**, 2891). — Bei langsamer Krystallisation langgezogene Oktaëder oder sargdeckelähnliche Prismen (aus Wasser oder Alkohol). Schmelzp.: 247—248°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Wasser, unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ violett, beim Erwärmen mit MILLON's Reagens gelb, dann roth. Wird von Barytwasser bei 150° zu 4-Aminoantipyrin (S. 757), CO_2 und NH_3 verseift.

S. 1109, Z. 30 v. o. statt: „$C_{17}H_{21}N_3O_2$" lies: „$C_{17}H_{21}N_3O_3$".

Rubazonsäure $C_6H_5.N<\begin{matrix}CO.CH-N=C.CO \\ N=C(CH_3) \quad C(CH_3):N\end{matrix}>N.C_6H_5$ *und Derivate s. Hptw. Bd. IV, S. 1325 und Spl. dazu.*

4) ***5-Imino-3-Methylpyrazolin, 5-Amino-3-Methylpyrazol***

$$\begin{matrix} & NH & \\ N & & C:NH \\ CH_3.C & \text{---} & CH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} & NH & \\ N & & C.NH_2 \\ CH_3.C & \text{---} & CH \end{matrix} = \begin{matrix} HN<\begin{matrix}NH \\ NH\end{matrix}>C \\ CH_3.C \text{---} \quad CH \end{matrix}$$ (*S. 1109*).

Iminoantipyrin, Iminopyrin $C_{11}H_{13}N_3$ = $\begin{matrix}CH_3.N<\begin{matrix}N(C_6H_5) \\ NH \text{---}\end{matrix}>C \\ CH_3.C \text{------} CH\end{matrix}$. *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen gleicher Mengen Antipyrinchlorid (S. 318) und Ammoniumcarbonat auf 200° (MICHAELIS, GUNKEL, *B.* **34**, 726). — Nadeln aus Toluol. Schmelzp.: 116°. Unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Aniloantipyrin, Anilopyrin, Antipyrinanil $C_{17}H_{17}N_3$ = $\begin{matrix}CH_3.N<\begin{matrix}N(C_6H_5) \\ N \text{---}\end{matrix}>C \\ \| \quad C_6H_5 \\ CH_3.C \qquad CH\end{matrix}$.

B. Durch 2-stdg. Erhitzen von Antipyrinchlorid und Anilin auf 250° (M., G., *B.* **34**, 724). Aus Antipyrin und Anilin durch $POCl_3$ bei 250° (SILBERSTEIN, D.R.P. 113384; *C.* **1900** II, 654). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 120° (M., G.); 124° (S.). Wird von Salzsäure bei 150°, sowie von alkoholischem Kali nicht zersetzt. Bei der Einwirkung von conc. Salpetersäure entsteht eine Nitroazoverbindung $C_{17}H_8O_4N_4$ (s. u.) und eine Nitroverbindung $C_{17}H_{10}O_4N_4$ (s. u.).

Verbindung $C_{17}H_{10}O_4N_4$. *B.* Neben einer Verbindung $C_{17}H_8O_4N_4$ (s. u.) durch Eintragen von Aniloantipyrin (s. o.) in conc. Salpetersäure (M., G., *B.* **34**, 725). — Citronengelbe Blättchen. Schmelzp.: 164°. Löslich in Alkali mit intensiv fuchsinrother Farbe.

Verbindung $C_{17}H_8O_4N_4$. *B.* Neben einer Verbindung $C_{17}H_{10}O_4N_4$ (s. o.), durch Einwirkung von conc. Salpetersäure auf Aniloantipyrin (M., G., *B.* **34**, 725). — Rothe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 196°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unter Bildung eines rothen Dampfes. Wird von Sn + HCl zu einer Verbindung $C_{17}H_{16}N_4$ (dunkelrothe Blättchen aus Alkohol, Schmelzp.: 215°) reducirt.

Aniloantipyrin-Jodmethylat $C_{18}H_{20}N_3J$ = $C_{17}H_{17}N_3.CH_3J$. Gelbliche Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 174° (M., G., *B.* **34**, 726).

Antipyrin-p-Tolil $C_{18}H_{19}N_3$ = $\begin{matrix}CH_3.N<\begin{matrix}N(C_6H_5) \\ N \text{---}\end{matrix}>C \\ \| \quad C_7H_7 \quad \| \\ CH_3.C \text{------} CH\end{matrix}$. *B.* Aus Antipyrin, p-Toluidin und $POCl_3$ (S., D.R.P. 113384; *C.* **1900** II, 654). — Nadeln. Schmelzp.: 111°.

S. 1109, Z. 6 und 5 v. u. statt: „Bd. I" lies: „Bd. IV".

5) ***Dimethylpyrrodiazol, 3,5-Dimethyl-1,2,4-Triazol*** $\begin{matrix} N:C.CH_3 \\ \quad >NH \\ N:C.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von Diacetyl- oder Tetraacetyl Hydrazin mit alkoholischem Ammoniak auf 200° (STOLLÉ, *B.* **32**, 797). Aus Diacetylhydrazin und Chlorzinkammoniak bei 250° (ST.). Durch Erhitzen von Acetamid mit Acetylhydrazin auf 220° (SILBERRAD, *Soc.* **77**, 1187). Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf 3,6-Dimethyldihydrotetrazin (ST.). — Prismatische Nadeln oder Blättchen aus Chloroform. Schmelzp.: 142°. Kp_{756}: 258° (ST.). Kp_{10}: 155° (ST.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $C_4H_7N_3.HCl$. Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol + Chloroform). Schmelzp.: 199°. — $C_4H_7N_3.HNO_3$. Nadeln aus Wasser. Sehr leicht löslich in Wasser. Schmilzt bei 125° unter heftiger Zersetzung. — $Ag.C_4H_6N_3$. Weisser Niederschlag. Leicht löslich in Ammoniak und Eisessig.

4-Phenyl-3,5-Dimethyltriazol $C_{10}H_{11}N_3 = \begin{matrix} N:C(CH_3) \\ \vdots \\ N:C(CH_3) \end{matrix} > N.C_6H_5$. *B.* Am besten durch Destillation von 10 g Diacetylhydrazin und 11,6 g Acetanilid; weniger glatt aus 4 g Diacetylhydrazin und 3,2 g Anilin sowie aus äquimolekularen Mengen von Monoacetylhydrazin und Acetanilid (PELLIZZARI, ALCIATORE, *R. A. L.* [5] **10** I, 446). — Weisse Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 237°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, ziemlich löslich in Wasser und Benzol, weniger in Aether. Aus Mineralsäurelösungen durch conc. Alkali wieder fällbar. — $(C_{10}H_{11}N_3.HCl)_2PtCl_4$. Nadeln. Schmelzp.: 256—257° (unter Zersetzung). — Pikrat $C_{10}H_{11}N_3.C_6H_3O_7N_3$. Krystalle. Schmelzp.: 175°.

Tolyldimethyltriazol $C_{11}H_{13}N_3 = \begin{matrix} N:C(CH_3) \\ \vdots \\ N:C(CH_3) \end{matrix} > N.C_7H_7$. a) o-Tolylverbindung. *B.* Durch Destillation von 15 g Diacetylhydrazin und 19,2 g Acet-o-toluid (P., A., *R. A. L.* [5] **10** I, 448). — Weisse Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 168°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Flüchtig beim Erhitzen. — Norm. Platindoppelsalz $(C_{11}H_{13}N_3.HCl)_2PtCl_4$. Nadeln. Schmelzp.: 244—245° (unter Zersetzung). Giebt bei etwa ½-stdg. Kochen in verdünnter wässeriger Lösung das Tetrachlorplatosalz $(C_{11}H_{13}N_3)_2PtCl_4$ (hellgelbes amorphes Pulver, unlöslich in Wasser, gegen 255° sich zersetzend). — Pikrat $C_{11}H_{13}N_3.C_6H_3O_7N_3$. Nadelförmige Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 164°.

b) p-Tolylverbindung. *B.* Aus 10 g Diacetylhydrazin und 12,8 g Acet-p-toluid durch allmähliches Erhitzen auf 250° (P., A., *R. A. L.* [5] **10** I, 450). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 228°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, sehr wenig in Ligroin. — Tetrachlorplatosalz $(C_{11}H_{13}N_3)_2PtCl_4$. *B.* Aus der mit $PtCl_4$ versetzten conc. Salzsäurelösung der Base beim Kochen mit Wasser. Unlösliches gelbes Pulver. Schmelzp.: 250—254° (unter Zersetzung). — Pikrat $C_{11}H_{13}N_3.C_6H_3O_7N_3$. Krystalle. Schmelzp.: 158°.

6) ***6-Methyl-1,6-Dihydro-1,2,4-Triazin*** $\begin{matrix} CH_3.CH.NH.N \\ \vdots \qquad \vdots \\ HC{=}N{-}CH \end{matrix}$. **3,5-Dioxy-6-Methyl-1,6-Dihydro-1,2,4-Triazin** $C_4H_7O_2N_3 = \begin{matrix} CH_3.CH.NH.N \\ \vdots \qquad \vdots \\ HO.C{=}N{-}C.OH \end{matrix}$. *B.* Carbonamidhydrazopropionitril wird mit rauchender Salzsäure durch 48-stdg. Stehenlassen in das Amid übergeführt und dieses nach Zusatz des zweifachen Vol. Wasser 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht (THIELE, BAILEY, *A.* **303**, 81; B., *Am.* **28**, 398). — Sägeförmige Täfelchen aus Wasser, seideglänzende Schuppen aus Alkohol. Schmelzp.: 214°. Ziemlich löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigäther, schwer in Chloroform, unlöslich in Aether. Reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Giebt beim Behandeln mit Bromwasser Dioxy-Methyltriazin (S. 772). — $Na.C_4H_6O_2N_3$. Hygroskopisch. Giebt mit Barytwasser Carbonamidhydrazopropionsäure.

3,5-Dioxy-6-Methyl-1-Benzoyl-1,6-Dihydro-1,2,4-Triazin $C_{11}H_{11}O_3N_3 = \begin{matrix} CH_3.CH.N(CO.C_6H_5).N \\ \vdots \qquad \qquad \vdots \\ HO.C{=}N{-}{-}C.OH \end{matrix}$. *B.* Aus dem Aethylester der Benzoylsemicarbazinopropionsäure (B., *Am.* **28**, 400). — Krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen Prismen vom Schmelzp.: 201°. Die geschmolzene und wieder erstarrte Substanz schmilzt erst bei 210°. Beide Formen färben sich mit alkoholischer $FeCl_3$-Lösung tief rothbraun.

Verbindungen $C_4H_7ON_3$. 4,5-Dimethyl-1,5-Endoxy-1,5-Dihydro-1,2,3-triazol $\begin{matrix} CH_3.C{-}O{-}N \\ \vdots \qquad \quad \\ CH_3.C \qquad N \end{matrix} > NH$. **Derivate** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1108, Z. 1 23 v. o. und Spl. Bd. IV, S. 757.*

4. *Basen $C_5H_9N_3$ (*S. 1109—1111*).

1) ****4-Methyl-5-Aethyl-1,2,3-Triazol, Methyläthylosotriazol*** $\begin{matrix} CH_3.C.NH \\ C_2H_5.C—N \end{matrix}\!\!>\!N$ $= \begin{matrix} CH_3.C:N \\ C_2H_5.C:N \end{matrix}\!\!>\!NH = \begin{matrix} CH_3.C—N \\ C_2H_5.C.NH \end{matrix}\!\!>\!N$ (*S. 1109—1110*). ***Methyläthyl-2-N-Phenylosotriazol** $C_{11}H_{13}N_3 = \begin{matrix} CH_3.C:N \\ C_2H_5.C:N \end{matrix}\!\!>\!N.C_6H_5$ (*S. 1109—1110*). *B.* Aus den Oxydationsproducten, welche aus den beiden stellungsisomeren Acetylpropionylphenylhydrazoximen (Hptw. Bd. IV, S. 780, Z. 5 v. u., und S. 781, Z. 4 v. o.) durch HgO entstehen, durch Reduction mittels Zn + HCl (Ponzio, *G.* **29** I, 354). — $Kp_{751,3}$: 282—283°.

Methyläthyl-N-Chlorphenylosotriazol $C_{11}H_{12}N_3Cl = \begin{matrix} CH_3.C:N \\ C_2H_5.C:N \end{matrix}\!\!>\!N.C_6H_4Cl$. *B.* Durch Einwirkung von conc. Salzsäure auf die beiden stellungsisomeren 2-Phenyl-Methyläthyl-Endooxydihydrotriazole (S. 762) oder glatter beim gelinden Erhitzen von Methyläthyl-N-Phenylosotriazol mit der berechneten Menge Chlorwasser (P., *G.* **29** I, 356). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 81°. Löslich in Aether, Chloroform und Ligroïn. Mit Wasserdampf flüchtig.

Methyläthyl-N-Bromphenylosotriazol $C_{11}H_{12}N_3Br = (CH_3)(C_2H_5)C_2N_3.C_6H_4Br$. *B.* Beim Erhitzen von Methyläthyl-N-Phenylosotriazol (s. o.) mit der berechneten Menge Brom, gelöst in Wasser (P., *G.* **29** I, 357). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 107—108°.

Methyläthyl-N-Nitrophenylosotriazol $C_{11}H_{12}O_2N_4 = (CH_3)(C_2H_5)C_2N_3.C_6H_4.NO_2$. *B.* Beim Auflösen von Methyläthyl-N-Phenylosotriazol (s. o.) in Salpetersäure (D. 1,52) (P., *G.* **29** I, 355). — Schwach gelblich gefärbte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127° bis 128°. Schwer löslich in Aether und Ligroïn, löslich in Chloroform.

Methyläthyl-N-Chlornitrophenylosotriazol $C_{11}H_{11}O_2N_4Cl = (CH_3)(C_2H_5)C_2N_3.C_6H_3Cl(NO_2)$. *B.* Beim Erhitzen von Methyläthyl-N-Chlorphenylosotriazol (s. o.) mit gewöhnlicher Salpetersäure (P., *G.* **29** I, 357). — Schwach gelbliche Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 86—87°. Löslich in Aether und Benzin, ziemlich löslich in warmem Alkohol und Ligroïn, schwer in kaltem Alkohol. Beim Erhitzen mit conc. Salpetersäure verliert es sein Chlor.

Methyläthyl-N-Aminophenylosotriazol $C_{11}H_{14}N_4 = (CH_3)(C_2H_5)C_2N_3.C_6H_4.NH_2$. Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 95—96°. Leicht löslich in Aether und Chloroform, unlöslich in Petroleumäther (P., *G.* **29** I, 356).

2) ****3(5)-Propyl-1,2,4-Triazol*** $\begin{matrix} HN——CH \\ N:C(CH_2.C_2H_5) \end{matrix}\!\!>\!N = \begin{matrix} N——CH \\ HN.C(C_3H_7) \end{matrix}\!\!>\!N = \begin{matrix} N——CH \\ N:C(C_3H_7) \end{matrix}\!\!>\!NH$ (*S. 1110*). **1-Phenyl-3-Propyl-5-Oxytriazol, 1-Phenyl-3-Propyltriazolon(5)** $C_{11}H_{13}ON_3 = \begin{matrix} C_6H_5.N——CO \\ N:C(C_3H_7) \end{matrix}\!\!>\!NH$. *B.* Durch Einwirkung von siedendem verdünnten Alkohol oder warmer verdünnter Natronlauge auf 1-Phenyl-3-Propyltriazolon(5)-Carbonamid(4) (s. u.), neben Cyanursäure (Spl. Bd. I, S. 719) (Rupe, Metz, *B.* **36**, 1099). Nadeln aus Essigester. Schmelzp.: 146°. Leicht löslich in heissem Benzol, Alkohol und Ligroïn, schwerer in siedendem Wasser.

1-Phenyl-3-n-Propyl-5-Acetoxytriazol $C_{13}H_{15}O_2N_3 = \begin{matrix} C_6H_5.N.C(O.CO.CH_3) \\ N——C(C_3H_7) \end{matrix}\!\!>\!N$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 84°. Wird von siedendem Wasser innerhalb 15 Minuten verseift (R., M., *B.* **36**, 1099).

1-Phenyl-3-α,β-Dibrompropyl-5-Oxytriazol $C_{11}H_{11}ON_3Br_2 = \begin{matrix} C_6H_5.N——CO \\ N:C(CHBr.CHBr.CH_3) \end{matrix}\!\!>\!NH$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-Propenyl-5-Oxytriazol (S. 775) und Brom in Chloroform (R., M., *B.* **36**, 1101). — Prismen aus Essigester. Schmelzpunkt: 128°. Leicht löslich in organischen Solventien, unlöslich in Natronlauge.

1-Phenyl-3-Propyltriazolon(5)-Carbonamid(4) $C_{12}H_{14}O_2N_4 = \begin{matrix} C_6H_5.N——CO \\ N:C(C_3H_7) \end{matrix}\!\!>\!N.CO.NH_2$. *B.* Durch 2½-stdg. Kochen von a,b-n-Butyrylphenylhydrazin (S. 425) mit Harnstoffchlorid (Spl. Bd. I, S. 711) in Benzol (R., M., *B.* **36**, 1098). — Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 133°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Essigester.

3-Oxy-5-Propyltriazolpropionsäure(1) $C_8H_{13}O_3N_3$ = $HO_2C.CH(CH_3).N.C(C_3H_7) \genfrac{}{}{0pt}{}{N{=}C(OH)}{} >N$. *B.* Durch ½-stdg. Kochen des n-Butyrylsemicarbazinopropionsäureesters mit Barytwasser (BAILEY, ACREE, *B.* **33**, 1535). — Nadeln. Bräunt sich bei 240°, zersetzt sich bei 249° unter Gasentwickelung. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

3) ***3(5)-Isopropyl-1,2,4-Triazol*** $\genfrac{}{}{0pt}{}{N \text{———} CH}{HN.C[CH(CH_3)_2]}>N$ bezw. desmotrope Formen (*S. 1110*). **3-Oxy-5-Isopropyltriazolpropionsäure(1)** $C_8H_{13}O_3N_3$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{N{=}C(OH)}{HO_2C.CH(CH_3).N.C(C_3H_7)}>N$. Mikroskopische Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: ca. 240° (unter Gasentwickelung) (BAILEY, ACREE, *B.* **33**, 1535).

6) ***6,6-Dimethyl-1,6-Dihydro-1,2,4-Triazin*** $\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2C.NH.N}{HC:N{-}CH}$. **3,5-Dioxy-6,6-Dimethyl-1,6-Dihydro-1,2,4-Triazin** $C_5H_9O_2N_3$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2C.NH.N}{HO.C:N{-}C.OH}$. *B.* Aus Formamidhydrazoisobuttersäureäthylester (Spl. Bd. I, S. 824) durch Natriumalkoholat (BAILEY, *Am.* **28**, 403). Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 230°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

S. 1111, Z. 8 v. o. Die Structurformel muss lauten:

$$C_6H_5.N \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N{=}C(CH_3)}{\diagdown CO.C:N.NH.C \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C(CH_3).N.CH_3}{\diagdown C(CH_3):N}}.$$

Verbindungen $C_5H_9ON_3$. a) **4-Methyl-5-Aethyl-3,4-Endooxy-Dihydro-1,2,3-triazol** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3.C{-}O{-}N}{C_2H_5.C \quad N}>NH$. **2-Phenylderivat** $C_{11}H_{13}ON_3$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3.C{-}O{-}N}{C_2H_5.C \quad N}>N.C_6H_5$. *B.* Aus Pentanoxim(2)-Phenylhydrazon(3) (Hptw. Bd. IV, S. 781, Z. 4 v. o.) durch Oxydation mit gelbem HgO (PONZIO, *G.* **29** I, 350). — Etwas gelbliche Prismen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 43—44°. Schwer löslich in warmem Wasser, löslich in organischen Solventien, ausser in Petroleumäther. — $C_{11}H_{13}ON_3.HCl$. Weisse, kleine, leicht zersetzliche Prismen.

2-Nitrophenylderivat $C_{11}H_{12}O_3N_4$ = $(CH_3)(C_2H_5)C_2ON_3.C_6H_4.NO_2$. *B.* Beim Auflösen des 2-Phenylderivats (s. o.) in Salpetersäure (D: 1,52) (P., *G.* **29** I, 352). — Gelbliche Plättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 131°. Löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Aether und Ligroin.

b) **4-Methyl-5-Aethyl-1,5-Endooxy-Dihydro-1,2,3-triazol** $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5.C{-}O{-}N}{CH_3.C \quad N}>NH$.

2-Phenylderivat $C_{11}H_{13}ON_3$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5.C{-}O{-}N}{CH_3.C \quad N}>N.C_6H_5$. *B.* Aus Pentanoxim(3)-Phenylhydrazon(2) (Hptw. Bd. IV, S. 780, Z. 5 v. u.), in Chloroform gelöst, und HgO (P., *G.* **29** I, 353). — Gelbe Flüssigkeit. Schwer löslich in Wasser. Mischbar mit organischen Solventien, ausser mit Ligroin. — $C_{11}H_{13}ON_3.HCl$. Sehr wenig beständig.

2-Nitrophenylderivat $C_{11}H_{12}O_3N_4$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5.C{-}O{-}N}{CH_3.C \quad N}>N.C_6H_4.NO_2$. *B.* Beim Auflösen des 2-Phenylderivats (s. o.) in Salpetersäure (D: 1,52) (P., *G.* **29** I, 354). — Gelbe Plättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 156—157°. Schwer löslich in Aether und Ligroin, löslich in Chloroform.

5. *Basen $C_6H_{11}N_3$ (*S. 1111*).

S. 1111, Z. 18 v. u. statt: „**Chlorbutylphenyltriazol**" *lies:* „**3-Chlorbutylphenyltriazol**".

3) ***3(5)-Isobutyl-1,2,4-Triazol*** $\genfrac{}{}{0pt}{}{N \text{———} CH}{HN.C[CH_2.CH(CH_3)_2]}>N$ bezw. desmotrope Formen (*S. 1111*). **3-Oxy-5-Isobutyltriazolpropionsäure(1)** $C_9H_{15}O_3N_3$ =

$HO_2C.CH(CH_3).N.C(C_6H_5)$ $\genfrac{}{}{0pt}{}{N=C(OH)}{}$ >N. Nadeln aus Essigester. Schmelzp.: ca. 211° (unter Gasentwickelung). Aeusserst leicht löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol (BAILEY, ACREE, *B.* **33**, 1536).

6. 4,4,6-Trimethyl-2-Aminodihydropyrimidin $C_7H_{13}N_3$ = H_2C / C.CH_3 : N / ($CH_3)_2C$ / C.NH_2 / N. *B.* Aus Guanidin (Spl. Bd. I, S. 687) und Mesityloxyd (Spl. Bd I, S. 515) (W. TRAUBE, SCHWARZ, *B* **32**, 3165). — Rhombische Tafeln (aus wenig Wasser). Schmelzp.: 145°. Sublimirt im Vacuum in fächerförmigen Nadeln. Kp_{10}: 210° (unter geringer Zersetzung). Unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol, sonst leicht löslich. Starke Base. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Nadeln. Schmelzpunkt: 184°. — $(C_7H_{13}N_3.HCl)_2PtCl_4$. Mikroskopische Kryställchen. Schmelzp.: 176° bis 177°. Leicht löslich in heissem Wasser, sehr wenig in Alkohol. — Oxalat. Schmelzpunkt: 238°. — Pikrat $C_7H_{13}N_3.C_6H_3O_7N_3$. Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 246°.

Perbromid $C_7H_{13}N_3Br_6$. *B.* Aus 4,4,6-Trimethyl-2-Aminodihydropyrimidin und Brom in gekühlter Eisessiglösung (W. T., SCH., *B.* **32**, 3167). — Purpurrothe vierseitige Prismen, die bei 108° sintern, bei 113° schmelzen und sich beim Umkrystallisiren aus Wasser in gelbliche Nadeln umwandeln, welche ebenfalls bei 108° sintern, aber erst bei 137° schmelzen. Bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser tritt Zersetzung ein. Das rothe Product ist gegen conc. Alkalien und verdünnte Säuren in der Kälte beständig, aber nicht gegen conc. alkoholisches Ammoniak und SO_2.

4,4,6-Trimethyl-1-Phenyl-2-Aminodihydropyrimidin (Anhydrodiacetonphenylguanidin) $C_{13}H_{17}N_3$ = HC / C.CH_3 : N.C_6H_5 / $(CH_3)_2C$ / C.NH_2 / N. *B.* Durch Erwärmen von Diacetonphenylthioharnstoff mit HgO und alkoholischem Ammoniak (W. TRAUBE, SCHALL, *B.* **32**, 3175). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 161°. Stark basisch. — $(C_{13}H_{17}N_3.HCl)_2PtCl_4$. Krystalle.

4,4,6-Trimethyl-2-Acetaminodihydropyrimidin $C_9H_{15}ON_3$ = $N_2C_4H_2(CH_3)_3.NH.CO.CH_3$. *B.* Durch $1^1/_2$-stdg. Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid (W. T., SCHWARZ, *B.* **32**, 3168). — Oel. Sehr leicht löslich in Säuren. — $(C_9H_{15}ON_3)_2H_2PtCl_6$. Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 181—182°.

*Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-1}N_3$ (*S. 1111—1118*).

I. *Säuren $C_3H_3O_2N_3$ (*S. 1111—1113*).

1) ***1,2,3-Triazolcarbonsäure(4 bezw. 5)*** $NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:CH}{N:C.CO_2H}$ bezw. desmotrope Formen (*S 1111—1112*). *B.* Durch Oxydation der 1-Aminophenyl-1,2,3-Triazolcarbonsäuren(4 oder 5) (s. unten und S. 764) mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung, neben Oxalsäure und einer in Wasser unlöslichen gefärbten Säure, deren Calciumsalz gelb und gelatinös ist (DIMROTH, *B.* **35**, 1044). Aus 4-Trichloraceto-1,2,3-Triazol (S. 769) durch Einwirkung kaustischen Alkalis (ZINCKE, *A.* **311**, 317). — Wasserhelle Rhomboëder (aus conc. Salzsäure). Sintert bei 216°, schmilzt bei 219—220° unter Entwickelung von CO_2 (D.; Z.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Liefert beim Erhitzen auf seinen Schmelzpunkt Triazol. — $K.C_3H_2O_2N_3 + 2H_2O$. Tafeln (aus wenig Wasser).

***N-Phenyltriazolcarbonsäuren** $C_9H_7O_2N_3$ (*S. 1112*). b) 1-Phenyl-1,2,3-Triazolcarbonsäure(4) $N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_5).CH}{N——C.CO_2H}$. *B.* Durch $^3/_4$-stdg. Erhitzen von 1-Phenyl-1,2,3-Triazoldicarbonsäure(4,5) (S. 767) mit 10 Thln. Wasser auf 130—140° (DIMROTH, *B.* **35**, 1037). — Prismen mit $1CH_4O$ aus Methylalkohol; Nadeln aus wenig Wasser. Schmelzpunkt: 151°. Schwer löslich in kaltem Benzol. — Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. — Kupfersalz. Hellblaue Prismen (aus viel Wasser). — Der Methylester schmilzt bei 121°.

1-Nitrophenyl-1,2,3-Triazolcarbonsäure(4) $C_9H_6O_4N_4$ = $HO_2C.C_2HN_3.C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch Behandeln von 1-Phenyl-1,2,3-Triazolcarbonsäure(4) mit Salpeter-Schwefelsäure (D., *B.* **35**, 1046). — Prismatische Nadeln (aus viel Alkohol). Schmelzp.: 200—202°.

1-Aminophenyl-1,2,3-Triazolcarbonsäure(4) $C_9H_8O_2N_4$ = $HO_2C.C_2HN_3.C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch Reduction von 1-Nitrophenyl-1,2,3-Triazolcarbonsäure(4) (s. o.) mit $SnCl_2$ + HCl (D., *B.* **35**, 1046). — $C_9H_8O_2N_4.HCl$. Nadeln (aus verdunnter Salzsäure). Ziemlich schwer löslich in Wasser.

c) **1-Phenyl-1,2,3-Triazolcarbonsäure(5)** $N{<}\begin{matrix}N\text{——}CH\\ N(C_6H_5).\ddot{C}.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Durch Oxydation von 5-Methyl-1-Phenyl-1,2,3-Triazol (S. 753) mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung unter Einleiten von Wasserdampf (D., *B.* **35**, 1034). — Nadeln aus Alkohol. Schmilzt bei 176° unter Entwickelung von CO_2 und Bildung von 1-Phenyl-1,2,3-Triazol. Leicht löslich in heissem Alkohol, sehr wenig in heissem Wasser, löslich in rauchender Salzsäure, unlöslich in verdünnten Säuren. — $K.C_9H_6O_2N_3$. Nädelchen aus Sprit. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_9H_6O_2N_3)_2 + 2H_2O$. Nädelchen (aus sehr wenig Wasser). — Kupfersalz. Rothstichig-blaue Blättchen. Unlöslich in Wasser.

Methylester $C_{10}H_9O_2N_3 = H_3C.O_2C.C_2HN_3.C_6H_5$. Nädelchen (aus etwas verdünntem Methylalkohol). Schmelzp.: 101° (D., *B.* **35**, 1035).

Aethylester. Nadeln (aus Petroleumäther + etwas Aether). Schmelzp.: 54—55° (D.).

Amid $C_9H_8ON_4 = H_2N.OC.C_2HN_3.C_6H_5$. Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 146°. Schwer löslich in Aether und Benzol (D., *B.* **35**, 1035).

1-Nitrophenyl-1,2,3-Triazolcarbonsäure(5) $C_9H_6O_4N_4 = HO_2C.C_2HN_3.C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch Einfliessenlassen einer Mischung von 100 g conc. Schwefelsäure und 37 g 60%iger Salpetersäure in eine auf 20° erhaltene Lösung von 60 g 1-Phenyl-1,2,3-Triazolcarbonsäure(5) in 600 g conc. Schwefelsäure, kurzes Erwärmen des Gemisches und Eingiessen in 7 Liter kaltes Wasser (D., *B.* **35**, 1043). — Nadeln aus Sprit. Schmelzp.: 176°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser.

1-Aminophenyl-1,2,3-Triazolcarbonsäure(5) $C_9H_8O_2N_4 = HO_2C.C_2HN_3.C_6H_4.NH_2$. *B.* Das Zinndoppelsalz (derbe Krystalle) entsteht bei der Reduction von 1-Nitrophenyl-1,2,3-Triazolcarbonsäure(5) (s. o.) mit $SnCl_2$ + HCl (D., *B.* **35**, 1044). — $C_9H_8O_2N_4.HCl$. Prismen aus Salzsäure. Leicht löslich in Wasser.

2. *Säuren $C_3H_3O_3N_3$ (*S. 1113—1114*).

1 und 2) ***5-Oxy-1,2,4-Triazolcarbonsäure(3)*** $\begin{matrix}N{=}C(OH)\\ HN.C(CO_2H)\end{matrix}{>}N = \begin{matrix}HN\text{——}CO\\ N.C(CO_2H)\end{matrix}{>}NH$ u. s. w. (*S. 1113—1114*). *B.* Durch Kochen von Diazotriazolcarbonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1558) mit verdünnter Schwefelsäure (Manchot, *B.* **31**, 2445). — Nädelchen mit $1H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt bei 205° unter Entwickelung von CO_2. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und heissem Alkohol.

***1-Chlorphenyltriazolon(5)-Carbonsäure(3), Chlorphenylpyrrodiazoloncarbonsäure** $C_9H_6O_3N_3Cl = \begin{matrix}C_6H_4Cl.N\text{——}CO\\ N{:}C(CO_2H)\end{matrix}{>}NH$ (*S. 1113, Z. 3 v. u.*). *B.* Durch Oxydation der Methylchlorphenylpyrrodiazolone vom Schmelzp.: 247° und 168° (Hptw. Bd. IV, S. 1105) (Andreocci, *R. A. L.* [5] **6** I, 116, 219). — Die α-Säure (aus der Verbindung vom Schmelzp.: 247°) zersetzt sich zwischen 130° und 200° und liefert durch Kohlensäureabspaltung das Chlorphenylpyrrodiazolon vom Schmelzp.: 257° (Hptw. Bd. IV, S. 1100). — Die β-Säure (aus der Verbindung vom Schmelzp.: 168°) schmilzt bei 150—155° und liefert das Chlorphenylpyrrodiazolon vom Schmelzp.: 152°.

***1-Phenyl-5-Oxytriazolcarbonsäure(3)** $C_9H_7O_3N_3 = \begin{matrix}C_6H_5.N.C.OH\\ |\quad{>}N\\ N{:}C.CO_2H\end{matrix}$ (*S. 1114, Z. 2 v. o.*) *B.* Durch Oxydation von 1-Phenyl-3-Propenyl-5-Oxytriazol (S. 775) mit $KMnO_4$ in Sodalösung (Rupe, Metz, *B.* **36**, 1101). — Schmelzp.: 179—180°.

3) ***5-Oxy-1,2,3-Triazolcarbonsäure(4)*** $HN{<}\begin{matrix}N\text{——}N\\ C(OH){:}C.CO_2H\end{matrix} = HN{<}\begin{matrix}N{=}N\\ CO.CH.CO_2H\end{matrix}$ u. s. w. **N-Phenylderivate** $C_9H_7O_3N_3$. a) **1-Phenyl-5-Oxy-1,2,3-Triazolcarbonsäure(4)** $C_6H_5.N{<}\begin{matrix}N\text{——}N\\ C(OH){:}C.CO_2H\end{matrix}$. *Entsprechende Ketoform s. S. 765, sub b.* *B.* Durch Verseifen der Ester (s. u.) mit Natronlauge, Lösen des Dinatriumsalzes in wenig Wasser, Zufügen von rauchender Salzsäure bis zur Lösung des sich bildenden Mononatriumsalzes und Stehenlassen der Lösung in der Kälte (Dimroth, *B.* **35**, 4052). — Blättchen mit $1H_2O$, die über Schwefelsäure nur sehr langsam wasserfrei werden. Schmelzp.: 82—83°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroïn, löslich in viel Wasser mit saurer Reaction. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung braunroth; verhält sich bei der Titration mit Methylorange einbasisch, mit Phenolphtalein zweibasisch. Aus der

Lösung in warmem Aether fällt Petroleumäther die desmotrop-isomere Ketoform. — $K.C_9H_6O_3N_3$. *B.* Durch vorsichtiges Ansäuern der nicht zu verdünnten wässerigen Lösung des Dikaliumsalzes (s. u.) mit Salzsäure oder Essigsäure. Mikrokrystallinisches Pulver. Löslich in Salzsäure. Die wässerige Lösung reagirt gegen Lackmus und Phenolphtaleïn, nicht aber gegen Methylorange, sauer und zersetzt sich beim Erwärmen unter Bildung von 1-Phenyl-5-Oxy-1,2,3-Triazol (S. 743). — $K_2.C_9H_5O_3N_3 + 2H_2O$. Nadeln aus Sprit. Wird bei 105° wasserfrei. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Die wässerige Lösung reagirt gegen Curcuma alkalisch, gegen Phenolphtaleïn neutral. $FeCl_3$ färbt die Lösung in Wasser oder verdünntem Alkohol braunroth.

Methylester $C_{10}H_9O_3N_3 = C_6H_5.N<\begin{matrix}N{=\!=}N\\ C(OH):C.CO_2.CH_3\end{matrix}$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Eintragen von 1-Phenyltriazolon(5)-Carbonsäure(4)-Methylester (s. u.) in eine kalte Lösung der berechneten Menge Natrium in Methylalkohol (D., *B.* **35**, 4049). — Krystalle mit $1H_2O$ aus Wasser. Schmelzp.: 72—73°. Löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Ligroïn. In viel Wasser mit saurer Reaction löslich. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung braunroth. Isomerisirt sich beim Kochen mit Wasser oder organischen Solventien grösstentheils zum 1-Phenyltriazolon(5)-Carbonsäure(4)-Methylester (s. u.). — $Na.C_{10}H_8O_3N_3$.

Aethylester $C_{11}H_{11}O_3N_3 = C_9H_6N_3O_3.C_2H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Natriumäthylat auf die Ketoform, den 1-Phenyltriazolon(5)-Carbonsäure(4)-Aethylester (s. u.) (D., *B.* **35**, 4051). — Nadeln. Löslich in Alkalien. Färbt sich mit $FeCl_3$ braunroth. Verwandelt sich beim Trocknen in einen zähen Teig.

b) **1-Phenyltriazolon(5)-Carbonsäure(4)** $C_6H_5.N<\begin{matrix}N:N\\ CO.CH.CO_2H\end{matrix}$. *Entsprechende Enolform s. S. 764—765, sub a.* *B.* Durch Verseifen der Ester (s. u.) mit Natronlauge, Zersetzen des sich abscheidenden Dinatriumsalzes mit conc. Salzsäure und Ausäthern (D., *B.* **35**, 4051). — Kryställchen (aus kaltem Alkohol + Wasser oder aus wenig kaltem Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 111—112° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol oder Wasser unter CO_2-Entwickelung. Liefert beim Kochen mit conc. Salzsäure Chloracetanilid (Spl. Bd. II, S. 170).

Methylester $C_{10}H_9O_3N_3 = C_6H_5.N<\begin{matrix}N:N\\ CO.CH.CO_2.CH_3\end{matrix}$. *B.* Durch Condensation von Natrium-Malonsäuredimethylester mit Diazobenzolimid (Hptw. Bd. IV, S. 1140) in Methylalkohol, Lösen des sich abscheidenden Natriumsalzes der Enolform in warmem Wasser, Fällen mit rauchender Salzsäure und Kochen des entstehenden Oeles mit Wasser. Ausbeute: 70% der Theorie (D., *B.* **35**, 4049). — Prismen aus Aether; rhomboëderähnliche Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 82—83°. Unlöslich in kalter Natronlauge. Wird beim Kochen oder längerem Stehen mit Natronlauge zur Enolform (s. o.) isomerisirt und zugleich verseift. Geht auch beim Kochen mit Alkohol partiell in die Enolform über.

Aethylester $C_{11}H_{11}O_3N_3 = C_9H_6N_3O_3.C_2H_5$. *B.* Aus Malonsäurediäthylester, Diazobenzolimid (Hptw. Bd. IV, S. 1140) und Natriumäthylat (vgl. oben den Methylester) (D., *B.* **35**, 4051). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol oder Ligroïn). Schmelzp.: 73—74°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

3. *Säuren $C_4H_5O_2N_3$ (*S. 1114—1116*).

1) ****4(5)-Methyl-1,2,3-Triazolcarbonsäure(5 bezw. 4)*** $NH<\begin{matrix}N{-\!-}N\\ C(CH_3):C.CO_2H\end{matrix}$ oder desmotrope Formen (*S. 1114*). *B.* Aus dem Aethylester (s. u.) durch Verseifen (Wolff, *A.* **325**, 153). — Farblose Nadeln oder Tafeln (aus siedendem Wasser), 1 Mol. H_2O enthaltend. Schmilzt, rasch erhitzt, unter rapider Zersetzung bei 235°. Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, schwer in Aether, Chloroform und Benzol. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Triazoldicarbonsäure (S. 766—767).

Aethylester $C_6H_9O_2N_3 = C_4H_4N_3O_2(C_2H_5)$. *B.* Aus dem Diazoanhydrid des Acetessigesters beim Erwärmen mit Ammoniumacetat in verdünnter alkoholischer Lösung unter zeitweiser Zugabe von etwas NH_3 (W., *A.* **325**, 153). — Weisse Prismen (aus siedendem Wasser oder verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 161—162°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aether und heissem Wasser, sehr leicht in Sodalösung.

***N-Phenylderivate** $C_{10}H_9O_2N_3$ (*S. 1114*). a) **2-Phenyl-4-Methyl-1,2,3-Triazolcarbonsäure(5)** $N<\begin{matrix}N(C_6H_5).N\\ C(CH_3).C.CO_2H\end{matrix}$ (*S. 1114, Z. 14 v. o.*). **2-p-Chlorphenyl-**

4-Methyl-1,2,3-Triazolcarbonsäure(5), Methyl-N-p-Chlorphenylosotriazolcarbonsäure $C_{10}H_8O_2N_3Cl = N\langle\begin{smallmatrix} N(C_6H_4Cl).N \\ C(CH_3) \;\; C.CO_2H \end{smallmatrix}$. *B.* Durch Oxydation von Dimethyl-2-p-Chlorphenylosotriazol (S. 756) (Ponzio, *J. pr.* [2] **57**, 170; *G.* **29** I, 280). — Prismen. Schmelzp.: 240—242° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether.

b) 1-Phenyl-5-Methyl-1,2,3-Triazolcarbonsäure(4) $C_6H_5.N\langle\begin{smallmatrix} N = N \\ C(CH_3):C.CO_2H \end{smallmatrix}$. *B.* Durch Anwärmen einer mit 131 g Acetessigester und 119 g Diazobenzolimid (Hptw. Bd. IV, S. 1140) versetzten Lösung von 23 g Natrium in absolutem Alkohol, 1-stdg. Erwärmen nach Ablauf der Hauptreaction, Lösen des entstandenen Krystallbreis in wenig Wasser, 1-stdg. Kochen der mit Natronlauge stark alkalisch gemachten Flüssigkeit, Zufügen von ¾ L. heissem Wasser und Ansäuern mit Salzsäure. Ausbeute: 150—160 g (Dimroth, *B.* **35**, 1031). — Prismatische Nadeln aus Wasser; Spiesse aus Benzol. Schmelzpunkt: 148°. Spaltet bei 160° CO_2 ab. Durch Oxydation entsteht 1-Phenyl-1,2,3-Triazoldicarbonsäure(4,5) (S. 767). Die Alkalisalze sind in Wasser leicht, in conc. Laugen schwer löslich. — $NH_4.C_{10}H_8O_2N_3$. Krystallkrusten aus Alkohol. — $K.C_{10}H_8O_2N_3$. Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Unlöslich in absolutem Alkohol. — $Cu(C_{10}H_8O_2N_3)_2$. Blaue Prismen. Schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_{11}H_{11}O_2N_3 = C_{10}H_8N_3O_2.CH_3$. *B.* Durch Behandeln der Säure mit Methylalkohol + Salzsäure (D., *B.* **35**, 1033). — Blättchen aus Methylalkohol. Schmelzpunkt: 73—74°.

Aethylester $C_{12}H_{13}O_2N_3 = C_{10}H_8N_3O_2.C_2H_5$. *B.* Aus Diazobenzolimid (Hptw. Bd. IV, S. 1140) Acetessigester und Natriumäthylat in der Kälte (D., *B.* **35**, 1033). Durch Einleiten von HCl-Gas in eine alkoholische Lösung der Säure (D.). — Blättchen aus Aether-Ligroin. Schmelzp.: 60°.

S. 1114, Z. 5 v. u. statt: „$C_{10}H_{10}N_3S$" lies: „$C_{10}H_{10}N_4S$".
S. 1115, Z. 3 v. o. statt: „A. 19" lies: „B. 19".

4. *Säuren $C_4H_5O_3N_3$ (*S. 1115*).

2) ***4-Amino-Pyrazolon(5)-Carbonsäure(3)*** $\begin{smallmatrix} N \;\;\;\;\;\;\;\;\; NH \\ HO_2C.C.CH(NH_2).CO \end{smallmatrix}$. **2-p-Sulfophenylderivat, Aminotartrazinogensäure** $C_{10}H_9O_6N_3S = \begin{smallmatrix} N \text{———} N.C_6H_4.SO_3H \\ HO_2C.C.CH(NH_2).CO \end{smallmatrix}$. *B.* Aus Tartrazin (S. 437) durch Reduction mit Zinkstaub bei 100° in wässeriger Kochsalzlösung (Anschütz, *A.* **306**, 2). — Schwere kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol oder verdünnter Salzsäure). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Eisessig. Die Lösung in Alkalien färbt sich an der Luft violett. — $Na.C_{10}H_8O_6N_3S$. Schwach gefärbte Kryställchen.

4-Benzoylamino-1-Phenylpyrazolon(5)-Carbonsäure(3) und ihren **Aethylester** *s. Hptw. Bd. IV, S. 713, Z. 12 und 8 v. u.*

3) ***5-Methyl-1-Oxy-1,2,3-triazolcarbonsäure(4)*** $\begin{smallmatrix} CH_3.C.N(OH).N \\ HO_2C.C \;\;\;\;\;\;\;\; N \end{smallmatrix}$. *B.* Aus dem Aethylester (s. u.) durch Verseifung (Wolff, *A.* **325**, 164). — Prismen (aus wenig heissem Wasser), 1 Mol. H_2O enthaltend. Färbt sich etwas bei 200° und geht bei 205° hoch (unter Bräunung). Leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser, schwer in Aether, Benzol und Chloroform. Reducirt Fehling'sche Lösung beim Erwärmen. Geht beim Erwärmen mit $KMnO_4$-Lösung in Aziminoläthylendicarbonsäure (S. 767) über. — $Ag_2.C_4H_3O_3N_3$. Weisser Niederschlag.

Aethylester $C_6H_9O_3N_3$. *B.* Aus dem Diazoanhydrid des Acetessigesters und Hydroxylamin in alkoholisch-wässeriger Lösung beim Erwärmen im siedenden Wasserbade (W., *A.* **325**, 163). — Wasserhelle Prismen (aus heissem, sehr verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 147—148°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol und heissem Wasser, schwer in Aether. Färbt sich mit $FeCl_3$-Lösung roth.

5. *Säuren $C_4H_3O_4N_3$ (*S. 1116—1117*).

1 und 2) ****1,2,3-Triazoldicarbonsäure(4,5), Pyrro-a,b-diazoldicarbonsäure (Aziminoäthylendicarbonsäure)*** $N\langle\begin{smallmatrix} N-C.CO_2H \\ NH.C.CO_2H \end{smallmatrix} = HN\langle\begin{smallmatrix} N:C.CO_2H \\ N:C.CO_2H \end{smallmatrix}$ u. s. w.

(*S. 1116—1117*). *B.* Aus 4-Trichloraceto-1,2,3-Triazolcarbonsäure(5) (s. u.) durch Oxydation mittels $KMnO_4$ oder (unter Abspaltung von Chloroform) durch Einwirkung von Alkali oder Alkalicarbonat (ZINCKE, *A.* **311**, 318). Neben Aziminotetraketotetrahydrobenzol bei der Oxydation des Aziminomonochloroxy-p-chinons (Spl. zu Bd. IV, S. 1145) mittels conc. Salpetersäure (Z.).

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1116, Z. 24 v. u. als **N-Phenylimino-1,2-Diazoldicarbonsäure** *aufgeführte Säure ist als* **1-Phenyl-1,2,3-Triazoldicarbonsäure(4,5), N-Phenylpyrrodiazoldicarbonsäure** $C_{10}H_7O_4N_3 = N\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{N\text{———}C.CO_2H}{N(C_6H_5).\ddot{C}.CO_2H}$ *zu formuliren. B.* Bei der Einwirkung von Permanganat auf die aus Phenylaziminopentachlorketotetrahydrobenzol entstehende Monocarbonsäure $C_{12}H_7O_2N_3Cl_4$ (S. 783, sub Nr. 4) oder bei der Einwirkung von Chlorkalk auf Phenylaziminotrichlorphenol (Spl. zu Bd IV, S. 1145) oder andere gechlorte Ketoderivate des Phenylaziminobenzols (ZINCKE, *A.* **313**, 291). Durch Oxydation einer alkalischen Lösung der 1-Phenyl-5-Methyl-1,2,3-Triazolcarbonsäure(4) (S. 766) mit $KMnO_4$ unter Einleiten von Wasserdampf (DIMROTH, *B.* **35**, 1036). — Prismen mit $1H_2O$ (aus verdünnter Salzsäure oder wasserhaltigem Aether). Schmilzt wasserfrei bei 147.5° bis 148° (Z., PETERMANN, *J. pr.* [2] **58**, 239). Leicht löslich in heissem Wasser, schwer in Benzol und Chloroform. Geht durch Erwärmen über den Schmelzpunkt oder Erhitzen mit Wasser auf 130—140° in 1-Phenyl-1,2,3-Triazolcarbonsäure(4) (S. 763) über.

S. 1116, Z. 12 v. u. Die Structurformel muss lauten: $N\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{N\text{———}C.CO_2H}{N(C_6H_4.NO_2).\ddot{C}.CO_2H}$.

S. 1116, Z. 3 v. u. Die Structurformel muss lauten: $N\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{N\text{———}C.CO_2H}{N(C_6H_4.NH_2).\ddot{C}.CO_2H}$.

5a. 1-Oxy-1,2,3-Triazoldicarbonsäure(4,5), Aziminol-Aethylendicarbonsäure

$C_4H_3O_5N_3 = N\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{N\text{——}C.CO_2H}{N(OH).\ddot{C}.CO_2H}$. *B.* Man löst „Azimidol" (S. 422) in verdünnter Kalilauge und oxydirt mit der siebenfachen Menge $KMnO_4$ in verdünnter wässeriger Lösung; die vom Mangansuperoxydhydrat abfiltrirte, mit verdünnter Salpetersäure angesäuerte Lösung fällt man mit $AgNO_3$ und zersetzt das aus Salpetersäure (D: 1,4) umkrystallisirte Silbersalz mittels HCl (ZINCKE, SCHWARZ, *A.* **311**, 336). Aus 5-Methyl-1-Oxytriazolcarbonsäure(4) (S. 766) durch $KMnO_4$ (WOLFF, *A.* **325**, 165). — Grossblättrige weisse Krystalle, welche 2 Mol. H_2O enthalten und gegen 92° im Krystallwasser schmelzen. Schmilzt wasserfrei oberhalb 150° unter Zersetzung. Beim Erhitzen findet Zersetzung, nicht aber einfache Abspaltung von CO_2 statt. — $(NH_4)_2.C_4HO_5N_3$. Nädelchen (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $K.C_4H_2O_5N_3 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in conc. Salzsäure. — $Ag_2.C_4HO_5N_3 + H_2O$. Kleine weisse Nadeln (aus verdünnter Salpetersäure). Schmilzt beim Erhitzen in seinem Krystallwasser und explodirt dann.

6. *Säuren $C_5H_7O_2N_3$ (*S. 1117*).

2) ***4-Aethyl-1,2,3-Triazolcarbonsäure(5)*** $N\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.C.CO_2H}{N-\ddot{C}\,CH_2.CH_3}$. **4-Tetrachloroäthyl-1,2,3-Triazolcarbonsäure(5)** $C_5H_3O_2N_3Cl_4 = N\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.C.CO_2H}{N-\ddot{C}.CCl_2.CCl_2H}$. *B.* Aus $4^1,4^2$-Dichlor-4-Vinyl-1,2,3-Triazolcarbonsäure(5) (S. 782) durch Addition von Chlor in Eisessiglösung oder durch Einwirkung von Chlorkalk auf 4-Tetrachloroäthyl-1,2,3-Triazolylglyoxylsäure(5) (S. 768) (ZINCKE, *A.* **311**, 328, vgl. *A.* **312**, 337). — Farblose Nädelchen (aus Aether + Benzol); Nädelchen aus verdünnter Salpetersäure, welche 2 Mol. H_2O enthalten und beim Liegen an der Luft allmählich verwittern. Schmelzp. (wasserfrei): 182—183°. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, heissem Wasser und heisser verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure, sehr wenig löslich in Benzol.

6a. 4-Aceto-1,2,3-Triazolcarbonsäure(5) $C_5H_5O_3N_3 = N\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.C.CO_2H}{N-\ddot{C}.CO.CH_3}$.

4-Trichloraceto-1,2,3-Triazolcarbonsäure(5) $C_5H_2O_3N_3Cl_3 = N\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.C.CO_2H}{N-\ddot{C}.CO.CCl_3}$. *B.* Durch Einwirkung von Chlorkalklösung auf Aziminotrichlorphenol, Aziminodichlor-o-Chinon bezw. Aziminomonochloroxy-p-Chinon (Spl. zu Bd. IV, S 1145) (ZINCKE, *A.* **311**, 313). — Wasserhelle Rhomboëder (aus Eisessig und conc. Salzsäure oder aus verdünnter

Salzsäure), 3 Mol. Krystallwasser enthaltend. Schmilzt bei 100° im Krystallwasser und zersetzt sich bei 175—177° (unter Gasentwickelung). Leicht löslich in Wasser, Eisessig, Aether und Aceton, schwer in Benzol. Lässt sich nach der gewöhnlichen Methode nicht verestern. Verliert beim Erhitzen CO_2 unter Bildung von 4-Trichloraceto-1,2,3-Triazol (S. 769). Mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung entsteht ein orangerothes Phenylhydrazon (körniges Pulver; schmilzt bei 247° unter Zersetzung). Wird durch $KMnO_4$ zur Pyrro-a,b-diazoldicarbonsäure (S. 766—767) oxydirt. Dieselbe Säure bildet sich auch unter Abspaltung von Chloroform bei Behandlung mit Alkali oder Alkalicarbonat. — Das Kalium-, Calcium- und Blei-Salz sind schwer löslich in Wasser.

S. 1117, Z. 14 v. u. statt: „**Kaffeïndicarbonsäure**" *lies:* „**Kaffeïdindicarbonsäure**".

8a. 4-Aethyl-1,2,3-Triazolylglyoxylsäure(5) $C_6H_7O_3N_3 = N{<}^{NH.C.CO.CO_2H}_{N-C.CH_2.CH_3}$.

4-Tetrachloroäthyl-1,2,3-Triazolylglyoxylsäure(5) $C_6H_3O_3N_3Cl_4$ = N<(NH—C.CO.CO₂H)(N=C.CCl₂.CHCl₂) [Ringformel: NH, C.CO.CO₂H, C.CCl₂.CHCl₂, N, N]. *B.* Beim Chloriren von 5-Dichlorovinyl-4-Aethylonsäure-1,2,3-Triazol (S. 783) in essigsaurer Lösung (ZINCKE, *A.* **311**, 322). — Farblose Nadeln (aus verdünnter Salzsäure), welche 1 Mol. H_2O enthalten, bei 100° im Krystallwasser schmelzen und sich bei 167° (unter Gasentwickelung) zersetzen. Färbt sich beim Stehen am Lichte gelb und verschmiert; beim Erhitzen für sich wie auch mit conc. Schwefelsäure tritt völlige Zersetzung ein. $KMnO_4$ oxydirt zur Pyrro-a,b-diazoldicarbonsäure (S. 766—767), Chromsäure und Chlorkalklösung dagegen zur 4[1],4[2]-Dichlor-4-Vinyl-1,2,3-Triazolcarbonsäure(5) (S. 782). Verbindet sich mit Phenylhydrazin.

8b. 4(5)-Aceto-1,2,3-Triazolylglyoxylsäure(5 bezw. 4) $C_6H_5O_4N_3 = N{<}^{NH.C.CO.CO_2H}_{N-C.CO.CH_3}$.

1-Phenyl-5-Dichloracetotriazolylglyoxylsäure(4) $C_{12}H_7O_4N_3Cl_2 = N{<}^{N\text{———}C.CO.CO_2H}_{N(C_6H_5).C.CO.CHCl_2}$. *B.* Bei der Einwirkung kalter 10%iger Sodalösung auf Phenylaziminodichlortriketotetrahydrobenzol (Spl. zu Bd. IV, S. 1145) (ZINCKE, *A.* **313**, 296). — Nadeln. Schmilzt gegen 130° unter Zersetzung. Schwer löslich in Benzin, sonst leicht löslich. Wird von alkalischer Chlorkalklösung, sowie von Chromsäure zu N-Phenylpyrrodiazoldicarbonsäure (S. 767) oxydirt.

Phenylhydrazinderivat $C_{24}H_{19}O_3N_7Cl = N{<}^{N\text{———}C.C(N_2H.C_6H_5).CO_2H}_{N(C_6H_5).C.C:N.N.C_6H_5}$ (mit CHCl-Brücke) oder

$N{<}^{N\text{———}C.C:N.N.C_6H_5}_{N(C_6H_5).C.C:N.N.C_6H_5}$ (mit CO- und CHCl-Brücke) $+ H_2O$. *B.* Durch Einwirkung von Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (Z., *A.* **313**, 297). — Rothbraune Krystallkörner aus Eisessig. Leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Aceton, Alkohol und Benzol, weniger in Aether und Benzin.

*Aldehyde und Ketone der Basen $C_nH_{2n-1}N_3$ (*S. 1118—1120*).

1a. 3-Methylal-1,2,4-Triazolon(5) $C_3H_3O_2N_3 = {}^{N.NH.CO}_{HOC.C\text{——}NH}$.

Phenylhydrazon des 1-Phenylderivats $C_{15}H_{13}ON_5 = {}^{N.N(C_6H_5).CO}_{C_6H_5.NH.N:CH.C\text{———}NH}$. *B.* Beim Erhitzen von Chloracetylurethan (Spl. Bd. I, S. 714) oder Chloracetylharnstoff (Spl. Bd. I, S. 732) mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung (neben anderen Producten) (FRERICHS, BECKURTS, *Ar.* **237**, 355). — Etwas gelblich gefärbte Nadeln. Schmelzp.: 275°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Eisessig, etwas leichter in heissem Alkohol und heissem Eisessig. Besitzt schwachen Säurecharakter. — $Ag.C_{15}H_{12}ON_5$. *B.* Durch Versetzen der ammoniakalischen Lösung mit $AgNO_3$.

Inhaltsverzeichniss der achtundfünfzigsten Lieferung,

entsprechend Bd. IV, S. 1051—1119 des Hauptwerkes.

☞ Berücksichtigung der Litteratur für den IV. Ergänzungsband.
Schlusstermin für die vollständige Berücksichtigung der Litteratur: **1. Juli 1903.**
Eine weitere Berücksichtigung der Litteratur während des Druckes findet nicht statt.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

ERGÄNZUNGSBÄNDE

ZUR DRITTEN AUFLAGE DES

HANDBUCHS

DES

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

F. BEILSTEIN.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT,

REDIGIRT VON

PAUL JACOBSON.

NEUNUNDFÜNFZIGSTE LIEFERUNG

(ERGÄNZUNGSBAND IV, LIEFERUNG 13).

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

COMMISSIONSVERLAG VON LEOPOLD VOSS IN HAMBURG

1906.

Verzeichniss der vorkommenden Abkürzungen.

1. Abkürzungen der Litteratur-Quellen.

A. = LIEBIG's Annalen der Chemie.
A. ch. = Annales de chimie et de physique.
Am. = American chemical Journal.
Am. Soc. = Journal of the american chem. Society
A. Pth. = Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie.
Ar. = Archiv der Pharmacie.
B. = Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
B. Ph. P. = Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie.
Bl. = Bulletin de la société chimique de Paris.
C. = Chemisches Centralblatt.
C. r. = Comptes rendus de l'Académie des sciences.
Ch. I. = Chemische Industrie.
Ch. Z. = Chemiker Zeitung.
Chem. N. = Chemical News.
D. = DINGLER's polytechnisches Journal.
D.R.P. = Patentschrift des Deutschen Reiches.
El. Ch. Z. = Elektrochemische Zeitschrift.
Fr. = (FRESENIUS') Zeitschrift für analytische Chemie.
Frdl. = FRIEDLAENDER's Fortschritte der Theerfarbenfabrikation (Berlin, Springer).
G. = Gazzetta chimica italiana.
H. = (HOPPE-SEYLER's) Zeitschrift für physiologische Chemie.
J. = Jahresbericht der Chemie.
J. pr. = Journal für praktische Chemie.
J. Th. = Jahresbericht der Thierchemie.
L. V. St. = Landwirthschaftliche Versuchsstationen.
M. = Monatshefte für Chemie.
P. C. H. = Pharmaceutische Centralhalle.
P. Ch. S. = Proceedings of the chemical Society.
Ph. Ch. = Zeitschrift für physikalische Chemie.
R. = Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
R. A. L. = Atti della reale Accademia dei Lincei (Rendiconti).
Soc. = Journal of the chemical society of London.
W. = WIEDEMANN's Annalen der Physik.
Z. = Zeitschrift für Chemie.
Z. a. Ch. = Zeitschrift für anorganische Chemie.
Z. Ang. = Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. B. = Zeitschrift für Biologie.
Z. El. Ch. = Zeitschrift für Elektrochemie.
Z. Kr. = Zeitschrift für Krystallographie.
Ж. = Journal der russischen chemischen Gesellschaft.

2. Fernere Abkürzungen.

a. = unsymmetrisch
B. = Bildung.
conc. = concentrirt.
corr. = corrigirt.
D. = Dichte.
D^{16} = Dichte bei 16°.
D^{16}_{4} = Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser v. 4°
Darst. = Darstellung.
Hptw. = Hauptwerk (3. Aufl. v. BEILSTEIN's Handb. der organ. Chemie).
i. D. = im Dampf.
K = Elektrolytische Dissociationsconstante.
Kp = Siedepunkt.
Kp_{740} = Siedepunkt unter einem Drucke von 740 mm.
n (in Verbindung mit Namen) = normal.
n (in Verbindung mit Zahlen) = Brechungscoëfficient.
%= Procent.
%ig = procentig
rac. = racemisch.
s. = symmetrisch.
s. o. = siehe oben.
s. u. = siehe unten.
Schmelzp. = Schmelzpunkt.
Spl. = Supplement (Ergänzungsband).
V. = Vorkommen.
v. = benachbart.
verd. = verdünnt.
m = meta.
o = ortho.
p = para.

Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk

(BEILSTEIN's Handbuch der organischen Chemie. III. Auflage.)

1. Ein „*Stern*" * vor dem Namen der Verbindung (im Ergänzungsband) bedeutet, dass die Verbindung schon im Hauptwerk an der entsprechenden Stelle beschrieben ist.

2. Die in *Klammern gesetzten, cursiv gedruckten Zahlen* hinter den mit * bezeichneten Verbindungen im Ergänzungsbande geben die Seite an, auf welcher die gleiche Verbindung im entsprechenden Bande des Hauptwerks zu finden ist.

3. Findet man im Texte eine *geschweifte Klammer:* {...}, so bedeutet dies, dass die an die Klammer sich unmittelbar anschliessenden Angaben nur Ergänzungen zu denjenigen Sätzen des Hauptwerkes sind, welche durch die innerhalb der Klammer aufgeführten Stichworte bezeichnet sind.

4. In den *Seitenüberschriften* findet man in fetter Cursivschrift innerhalb geschweifter Klammern diejenigen Seiten des Hauptwerkes angegeben, zu welchen die auf der betreffenden Seite des Ergänzungsbandes befindlichen Ergänzungen gehören

5. *Berichtigungen zum Hauptwerk* sind in Cursiv-Schrift gesetzt.

1b. 4-Aceto-1,2,3-Triazol $C_4H_5ON_3 = N\begin{matrix}\diagup NH.CH \\ \diagdown N-\ddot{C}.CO.CH_3\end{matrix}$.

ω-Trichlorderivat $C_4H_2ON_3Cl_3 = N\begin{matrix}\diagup NH.CH \\ \diagdown N-\ddot{C}.CO.CCl_3\end{matrix}$. *B.* Aus 4-Trichloraceto-1,2,3-Triazolcarbonsäure(5) (S. 767—768) beim Erhitzen auf 160° (Zincke, *A.* **311**, 316). — Farblose Nadeln oder Blättchen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 129°. Löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, sowie in Alkalicarbonatlösungen. Spaltet beim Behandeln mit Alkalien Chloroform ab unter Bildung der 1,2,3-Triazolcarbonsäure (S. 763).

4-Aceto-5-Oxy-1,2,3-Triazol $C_4H_5O_2N_3 = N\begin{matrix}\diagup NH.C.OH \\ \diagdown N-\ddot{C}.CO.CH_3\end{matrix}$. *B.* Als NH_4-Salz bei längerer Einwirkung von NH_3 auf eine wässerige Lösung von Diazoacetessigesteranhydrid (Wolff, *A.* **325**, 154). — Farblose Nadeln oder Prismen (aus wenig heissem Wasser). Schmelzp.: 128—129° (unter Gasentwickelung). Sehr leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, weniger leicht in kaltem Wasser, schwer in Aether, Chloroform und Benzol. Giebt mit $FeCl_3$ tiefrothe Färbung. Sehr beständig gegen heisse Natronlauge. Wird durch heisse Salzsäure unter Gasentwickelung und Bildung von NH_3 zersetzt.

Semicarbazon $C_5H_8O_2N_6 = C_4H_5N_3O(:N.NH.CO.NH_2)$. Nädelchen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 201° (unter Gasentwickelung) (W., *A.* **325**, 156). Wird in heisser alkoholischer Lösung durch $FeCl_3$ grün, in wässeriger Lösung blau gefärbt. Leicht löslich in Sodalösung.

2. *Ketone $C_5H_7ON_3$ (*S. 1119*).

1) ***3(5)-Methyl-5(3)-Aceto-1,2,4-Triazol*** $HN\begin{matrix}\diagup N = C.CO.CH_3 \\ \diagdown C(CH_3):N\end{matrix}$ (*S. 1119*).

***1-Phenyl-5-Methyl-3-Acetotriazol** $C_{11}H_{11}ON_3 = C_6H_5.N\begin{matrix}\diagup N = C.CO.CH_3 \\ \diagdown C(CH_3):N\end{matrix}$ (*S. 1119, Z. 7 v. o.*). In heissem Wasser sehr leicht löslich (Bamberger, Gruyter, *J. pr.* [2] **64**, 236). — **Natriumbisulfitverbindung** $Na.C_{11}H_{12}O_4N_3S$. *B.* Durch warme Bisulfitlösung (B., G., *J. pr.* [2] **64**, 236). — Krystalle. Unlöslich in Wasser.

***Oxim** $C_{11}H_{12}ON_4 = C_{11}H_{11}N_3(:N.OH)$ (*S. 1119, Z. 14 v. o.*). *B.* Durch NH_4OCl und Soda in siedendem verdünnten Alkohol (B., G., *J. pr.* [2] **64**, 237). — Rhombische Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 211—212°. Leicht löslich in verdünnten Säuren.

Phenylhydrazon $C_{17}H_{17}N_5 = C_{11}H_{11}N_3(:N.NH.C_6H_5)$. *B.* Durch Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure (B., G., *J. pr.* [2] **64**, 237). — Nadeln aus Alkohol. Schmilzt, langsam erhitzt, bei 135,5° (corr.), beim Eintauchen in ein Bad von 110—112° sofort. Krystallisirt nicht mit Eisessig.

2) ***4-Aceto-5-Methyl-1,2,3-Triazol*** $\begin{matrix}CH_3.\ddot{C}.NH.\ddot{N} \\ CH_3.CO.C - N\end{matrix}$. **Oxim des 1-Oxyderivats** $C_5H_8O_2N_4 = \begin{matrix}CH_3.\ddot{C}.N(OH).\ddot{N} \\ CH_3.C(:NOH).C \quad N\end{matrix}$. *B.* Aus dem Diazoanhydrid des Acetylacetons beim Erwärmen mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat in wässeriger Lösung auf 60° (Wolff, *A.* **325**, 168). — Weisse Nadeln (aus siedendem Wasser), bei 213° (unter Bräunung) hochgehend. Schwer löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Wasser, leicht in conc. Salzsäure oder Sodalösung. Färbt sich mit $FeCl_3$ in wässeriger Lösung roth. — **Silbersalz.** Weisser gallertartiger Niederschlag.

3a. 3-Methyl-4-Benzoyl-5-Aminopyrazol $C_{11}H_{11}ON_3 = \begin{matrix}N.NH.\ddot{C}.NH_2 \\ H_3C.\ddot{C} - \ddot{C}.CO.C_6H_5\end{matrix}$.

3-Methyl-1-Phenyl-4-Benzoyl-5-Aminopyrazol $C_{17}H_{15}ON_3 = \begin{matrix}N.N(C_6H_5).\ddot{C}.NH_2 \\ H_3C.\ddot{C} \quad \ddot{C}.CO.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von 3-Methyl-1-Phenyl-4-Benzoyl-5-Chlorpyrazol (S. 359) mit conc. wässerigem Ammoniak auf 150—160° (Michaelis, Bender, *B.* **36**, 525). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 153°. Leicht löslich in Alkohol und heisser verdünnter Salzsäure, unlöslich in Wasser. — $C_{17}H_{15}ON_3.HCl$. Nadeln aus Salzsäure. Schmelzp.: 190°.

3-Methyl-1-Phenyl-4-Benzoyl-5-Dipropylaminopyrazol $C_{23}H_{27}ON_3 = C_6H_5.N_2C_3(CH_3)(CO.C_6H_5).N(C_3H_7)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Methyl-1-Phenyl-4-Benzoyl-5-Chlorpyrazol (S. 359) mit Dipropylamin (Spl. Bd. I, S. 605), neben viel Harz (M., B., *B.* **36**, 526). — Nädelchen.

3-Methyl-1-Phenyl-4-Benzoyl-5-Anilinopyrazol $C_{23}H_{19}ON_3 = C_6H_5.N_2C_3(CH_3)(CO.C_6H_5).NH.C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Methyl-1-Phenyl-4-Benzoyl-5-Chlorpyrazol (S. 353) mit Anilin auf 200° (M., B., *B.* **36**, 525). — Grünlichgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 171°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und conc. Salzsäure.

4. *Ketone $C_9H_7O_2N_3$ (*S. 1119*).

S. 1119, Z. 23 v. o. statt: „S. 398" lies: „S. 298".

2) ***Benzoyl-Isotriazoxol*** $\begin{array}{c}C_6H_5.CO.C.CH:N\\ \ddot{N}.O.\dot{N}H\end{array}$. **N-Isobutylderivat, Benzoyl-Isobutyl-Isotriazoxol** $C_{13}H_{15}O_2N_3 = \begin{array}{c}C_6H_5.CO.C.CH:N\\ \ddot{N}.O.\dot{N}.CH_2.CH(CH_3)_2\end{array}$. *B.* Durch Vermischen von 5 g Dibenzoylglyoximsuperoxyd (Hptw. Bd. III, S. 298) mit 5 g Isobutylamin (Spl. Bd. I, S. 608) und 25 ccm Aether unter Abkühlen (BOESEKEN, *R.* **16**, 320). Man verjagt den Aether und giesst zum Rückstand 25 ccm Eisessig. — Grüne Nadeln.

N-Phenylderivat $C_{15}H_{11}O_2N_3 = \begin{array}{c}C_6H_5.CO.C.CH:N\\ \ddot{N}.O.\dot{N}.C_6H_5\end{array}$. *B.* Entsteht neben Benzanilid bei ½-stdg. Kochen von 5 g Dibenzoylglyoximsuperoxyd (Hptw. Bd. III, S. 298) mit 5 g Anilin und 25 g Aether (HOLLEMANN, *R.* **11**, 261; B., *R.* **16**, 314). — Dunkelbraune Nadeln. Zersetzt sich bei 97°. Geht durch Erhitzen und leichter durch Acetylchlorid in das isomere Benzoylphenyltriazoxol (Hptw. Bd. IV, S. 1119) über.

N-p-Tolylderivat $C_{16}H_{13}O_2N_3 = \begin{array}{c}C_6H_5.CO.C.CH:N\\ \ddot{N}.O.\dot{N}.C_6H_4.CH_3\end{array}$. *B.* Aus Dibenzoylglyoximsuperoxyd (5 g) (Hptw. Bd. III, S. 298) und 5 g p-Toluidin in ätherischer Lösung [neben Benzoyl-p-Toluid (Spl. Bd. II, S. 731)] (B., *R.* **16**, 317). — Braune Nadeln, beim Erhitzen sich zersetzend.

N-Benzylderivat $C_{16}H_{13}O_2N_3 = \begin{array}{c}C_6H_5.CO.C.CH:N\\ \ddot{N}.O.\dot{N}.CH_2.C_6H_5\end{array}$. *B.* Man versetzt 5 g Dibenzoylglyoximsuperoxyd (Hptw. Bd. III, S. 298) unter Kühlen mit einer ätherischen Lösung von 5 g Benzylamin (Spl. Bd. II, S. 286), filtrirt nach 1 Stunde das ausgeschiedene Benzoylbenzylamin (Spl. Bd. II, S. 731) ab, verdunstet den Aether und giebt zum Rückstand 25 ccm Eisessig (B., *R.* **16**, 319). — Grüne Nadeln, bei 112° sich zersetzend.

N-m-Xylylderivat $C_{17}H_{15}O_2N_3 = \begin{array}{c}C_6H_5.CO.C.CH:N\\ \ddot{N}.O.\dot{N}.C_6H_3(CH_3)_2\end{array}$. *B.* Aus Dibenzoylglyoximsuperoxyd (Hptw. Bd. III, S. 298) und 4-Amino-1,3-Xylol (Spl. Bd. II, S. 810) (B., *R.* **16**, 317). — Sehr unbeständig.

5. *Ketone $C_{10}H_9O_2N_3$ (*S. 1119—1120*).

2) ***p-Toluyl-Isotriazoxol*** $\begin{array}{c}CH_3.C_6H_4.CO.C.CH:N\\ \ddot{N}.O.\dot{N}H\end{array}$. **N-Phenylderivat** $C_{16}H_{13}O_2N_3 = \begin{array}{c}CH_3.C_6H_4.CO.C.CH:N\\ \ddot{N}.O.\dot{N}.C_6H_5\end{array}$. *B.* 5 g Di-p-toluylglyoximsuperoxyd (Hptw. Bd. III, S. 300, Z. 24 v. u.) werden mit 5 g Anilin und 25 ccm Aether 2 Stunden erhitzt; man filtrirt vom abgeschiedenen p-Toluylsäureanilid (Hptw. Bd. II, S. 1341), verdunstet den Aether und versetzt mit Eisessig (BOESEKEN, *R.* **16**, 321). — Braune Krystalle.

N-p-Tolylderivat $C_{17}H_{15}O_2N_3 = CH_3.C_6H_4.CO.C_2HON_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Man erhitzt 5 g Di-p-toluylglyoximsuperoxyd (Hptw. Bd. III, S. 300, Z. 24 v. u.) mit der ätherischen Lösung von 5 g p-Toluidin, filtrirt vom abgeschiedenen p-Toluylsäure-p-Toluid (Spl. Bd. II, S. 827), verdunstet die ätherische Lösung und versetzt den Rückstand mit Eisessig (B., *R.* **16**, 322). — Braune Nadeln. Zersetzt sich erst bei 125°. Bei der Reduction tritt Methylamin, p-Toluidin und p-Toluylsäure (Spl. Bd. II, S. 826) auf. Oxydation mit $KMnO_4$ liefert p-Toluylsäure und Oxalsäure. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht die amidoximähnliche Verbindung $C_{17}H_{17}O_3N_3$, mit Natriummethylat in methylalkalischer Lösung die Verbindung $C_{18}H_{19}O_3N_3$ (Spl. Bd. III, S. 231). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Toluylsäure, Oxalsäure und Acet-p-Toluid (Spl. Bd. II, S. 289). Beim Erwärmen mit Alkohol, Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid verwandelt es sich in das isomere p-Tolyl-p-Toluyltriazoxol (Hptw. Bd. IV, S. 1119) (B., *R.* **16**, 330).

N-Benzylderivat $C_{17}H_{15}O_2N_3 = CH_3.C_6H_4.CO.C_2HON_2.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Di-p-toluylglyoximsuperoxyd (Hptw. Bd. III, S. 300, Z. 24 v. u.) und Benzylamin (Spl. Bd. II, S. 286) (B., *R.* **16**, 326). — Grüne Krystalle, bei etwa 115° sich zersetzend.

N-a-m-Xylylderivat $C_{18}H_{17}O_2N_3 = CH_3.C_6H_4.CO.C_2HON_3.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 5 g Toluylglyoximsuperoxyd (Hptw. Bd. IV, S. 300, Z. 24 v. u.) und 5 g a-m-Xylidin (Spl. II, S. 310) in ätherischer Lösung durch 8-stdg. Erhitzen (B., *R.* **16**, 325).

5-Methyl-4-Benzoyl-1-Oxy-1, 2, 3-Triazol $\begin{matrix}CH_3.C.N(OH)\,N\\ \ddot{}\quad\quad\quad \ddot{}\\ C_6H_5.CO.C\quad\quad N\end{matrix}$. *B.* Aus dem [illegible]rid des Diazobenzoylacetons (Spl. zu Bd. IV, S. 1558) und freiem Hydroxylamin [illegible]unnter alkoholischer Lösung (Wolff, *A.* **325**, 166). — Blättchen aus viel Wasser; [illegible] aus heissem verdünntem Alkohol, die bei 180° sintern und bei 190° hoch gehen ([illegible] Bräunung). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Sodalösung und heisser conc. Salzsäure. Färbt sich in wässeriger Lösung mit $FeCl_3$ violett. Sehr beständig gegen heisse Natronlauge oder heisse Salzsäure. — Silbersalz. Beim Erwärmen krystallinisch werdender Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen.

6. Ketone $C_9H_7O_3N_3$.

1) ***p-Oxybenzoyl-Triazoxol*** $\begin{matrix}HO.C_6H_4.CO.C\,.\,O\;\;NH\\ N.CH:N\end{matrix}$. Derivate s. *Hptw. Bd. IV, S. 1120, Z. 1—9 v. o.*

2) ***p-Oxybenzoyl-Isotriazoxol*** $\begin{matrix}HO.C_6H_4.CO.C\;CH:N\\ N\,.\,O\,.\,NH\end{matrix}$.

Methyläther des N-Phenylderivats, p-Anisoyl-N-Phenylisotriazoxol $C_{16}H_{13}O_3N_3 = \begin{matrix}CH_3O.C_6H_4.CO.C.CH:N\\ N\,.\,O\,.\,N.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Entsteht neben Anisanilid (Hptw. Bd. II, S. 1580) beim Erwärmen von 1 g Dianisyldinitrosacyl (Spl. Bd. III, S. 105) mit 8 g Anilin (Hollemann, *R.* **11**, 205). Man fügt 5 ccm Aether hinzu, verdunstet die vom Anilid abfiltrirte Lösung und krystallisirt den Rückstand aus 5—10 g Essigsäure um. — Braunrothe Krystalle.

p-Anisoyl-N-p-Tolylisotriazoxol $C_{17}H_{15}O_3N_3 = CH_3.O.C_6H_4.CO.C_2HON_3.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Dianisyldinitrosacyl (Spl. Bd. III, S. 105) und p-Toluidin (Boeseken, *R.* **16**, 327). — Braune Nadeln.

p-Anisoyl-N-Benzylisotriazoxol $C_{17}H_{15}O_3N_3 = CH_3.O.C_6H_4.CO.C_2HON_3.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Benzylamin (Spl. Bd. II, S. 286) und Dianisyldinitrosacyl (Spl. Bd. III, S. 105) (*B.*, *R.* **16**, 328). — Grüne Nadeln, bei etwa 117° sich zersetzend.

D. *Basen $C_nH_{2n-3}N_3$ (*S. 1120—1136*).

I. *Basen $C_4H_5N_3$ (*S. 1120*).

1) ****Methyl-1, 3, 5-Triazin*** $N<\begin{matrix}CH:N\\CH.N\end{matrix}>C.CH_3$ (*S. 1120*). ***Methyldioxytriazin, Acetoguanamid** $C_4H_5O_2N_3 = HN<\begin{matrix}CO.NH\\CO—N\end{matrix}>C.CH_3$ (*S. 1120*). *B.* Aus Acetylurethan und Harnstoff bei 155—160°, neben Acetylharnstoff und Acetylbiuret (Ostrogovich, *C.* **1897** II, 897). Aus Acetylharnstoff und Urethan bei 180—185°, neben Acetylbiuret und Cyanursäure (O.). — Unlöslich in Essigester.

Vielleicht identisch mit Acetoguanamid ist **Dioxycyanurmethyl** $C_4H_5O_2N_3 + H_2O = N<\begin{matrix}C(OH):N\\C(OH).N\end{matrix}>C.CH_3 + H_2O$. *B.* Beim Kochen von dioxycyanuressigsaurem Silber (Spl. Bd. I, S. 678) mit überschüssigem CH_3J und Holzgeist (Kolb, *J. pr.* [2] **49**, 97). — Krystallmasse (aus Aetheralkohol). Zersetzt sich bei 200°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und $CHCl_3$. — $Ag_2.C_4H_3O_2N_3 + H_2O$ (über H_2SO_4). Krystallinischer Niederschlag.

N-Methylderivat des Acetoguanamids $C_5H_7O_2N_3 + H_2O = CH_3.N<\begin{matrix}CO.NH\\CO—N\end{matrix}>C.CH_3 + H_2O$. *B.* Aus der Silberverbindung des Acetoguanamids (Hptw. Bd. IV, S. 1120) und CH_3J (O., *C.* **1897** II, 897). — Weisse Kryställchen aus Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Essigester, fast unlöslich in Aether. Liefert bei der Spaltung mit KOH Methylamin.

N-Aethylderivat $C_6H_9O_2N_3 = C_2H_5.N<\begin{matrix}CO.NH\\CO—N\end{matrix}>C.CH_3$. *B.* Analog dem N-Methylderivat (s. o.) (O., *C.* **1897** II, 897). — Krystalle. Liefert bei der Spaltung mit KOH Aethylamin.

2) *6-Methyl-1,2,4-Triazin* N<CH—N / CH:C(CH$_3$)>N. **3,5-Dioxyderivat** $C_4H_5O_2N_3$ = N<C(OH)—N / C(OH):C(CH$_3$)>N. *B.* Aus Dioxy-Methyldihydrotriazin (S. 760) durch Oxydation in wässeriger Lösung mit Bromwasser (THIELE, BAILEY, *A.* **303**, 82). — Schmilzt bei 209°, erweicht bei 206°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigäther, fast unlöslich in anderen Lösungsmitteln.

3) *2-Aminopyrimidin* $H_2N.C$<N.CH / N:CH>CH. **2-Amino-4-Oxypyrimidin** $C_4H_5ON_3$ = $H_2N.C$<NH.CO / N—CH>CH. *B.* Durch Einwirkung von Natrium-Formylessigester (Hptw. Bd. I, S. 584) auf eine alkalische Guanidinlösung (Spl. Bd. I, S. 637) (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **29**, 501). — Nadeln oder Prismen mit sehr unregelmässigen Flächen (aus Wasser). Schmelzp.: ca. 276° (unter Zersetzung). Wird durch Phosphorwolframsäure gefällt, von Kaliumwismuthjodid nur aus schwefelsaurer, nicht aus salzsaurer Lösung. Giebt die Murexidreaction. Wird beim Kochen mit H_2SO_4 theilweise in Uracil (S. 550) übergeführt. — Platinsalz. Nadeln. Beginnt oberhalb 200° sich zu zersetzen, ohne unterhalb 286° zu schmelzen. — $C_4H_5ON_3.HAuCl_4$. Hellgelbe Prismen. — Pikrat. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 270—280° (unter Zersetzung). Löslich in 1200—1300 Thln. Wasser von 25°.

2-Acetamino-4-Oxypyrimidin $C_6H_7O_2N_3$ = $CH_3.CO.NH.C$<NH.CO / N—CH>CH. *B.* Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 2-Amino-4-Oxypyrimidin (s. o.) (WH., J., *Am.* **29**, 504). — Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 247°.

2-Amino-5-Brom-4-Oxypyrimidin $C_4H_4ON_3Br$ = $H_2N.C$<NH.CO / N—CH>CBr. *B.* Entsteht als Hydrobromid bei der Einwirkung von Brom auf in Eisessig suspendirtes 2-Amino-4-Oxypyrimidin (s. o.) (WH., J., *Am.* **29**, 504). — Platten (aus Eisessig). Schmelzp.: 273° (unter Zersetzung). Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. — Hydrobromid. Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 273° (unter Zersetzung).

4) *4-Aminopyrimidin* CH<N—CH / N.C(NH$_2$)>CH. **2-Oxy-4-Aminopyrimidin** *und Derivate s.* **Cytosin** *und Derivate, Hptw. Bd. IV, S. 1623 u. Spl. dazu.*

2,6-Dioxy-4-Aminopyrimidin $C_4H_5O_2N_3$ = HO.C<N:C(OH) / N.C(NH$_2$)>CH. *B.* Durch Erwärmen von Cyanacetylharnstoff mit 33%iger Natronlauge (W. TRAUBE, *B.* **33**, 1381; D.R.P. 117922; *C.* **1901** I, 547). — *Darst.* Durch Eintragen von 5 g Cyanacetylharnstoff in 10 ccm 40%iger Natronlauge und Zerlegen des Natriumsalzes mit Essigsäure (W. T., *B.* **33**, 3044). — Durchsichtige Krystalle aus Wasser. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Mit salpetriger Säure entsteht eine rothe Lösung, aus welcher sich das saure Natriumsalz der 5-Oximinoverbindung als violetter Niederschlag abscheidet (vgl. W. T., *B.* **33**, 3044).

3-Methyl-2,6-Dioxy-4-Aminopyrimidin $C_5H_7O_2N_3$ = CO<N——C(OH) / N(CH$_3$) C(NH$_2$)>CH. *B.* Durch Eintragen von 4 g Cyanacetylmethylharnstoff in 12 ccm 20%iger Natronlauge und Zerlegen des Natriumsalzes mit Essigsäure (W. T., *B.* **33**, 3047). — Krystalle aus Wasser. Leicht löslich in kalten verdünnten Alkalien, schwer in verdünnten Mineralsäuren. — Natriumsalz. Nadeln.

3-Methyl-2,6-Dioxy-4-Imino-5-Oximinodihydropyrimidin $C_5H_6O_3N_4$ = CO<N——C(OH) / N(CH$_3$) C(:NH)>C:N.OH. *B.* Durch Zufügen von Essigsäure zu einer heissen, mit Natriumnitrit versetzten wässerigen Lösung des 3-Methyl-2,6-Dioxy-4-Aminopyrimidins (s. o.) (W. T., *B.* **33**, 3048). — Purpurrothe Würfel. Schwer löslich in Wasser. — **Natriumsalz.** Rothgelbe Nadeln.

1,3-Dimethyl-2,6-Dioxy-4-Aminopyrimidin $C_6H_9O_2N_3$ = CO<N(CH$_3$)——CO / N(CH$_3$).C(NH$_2$)>CH. *B.* Durch Zutropfen von 5 g Phosphoroxychlorid zu einem gekühlten, in steter Bewegung erhaltenen Gemisch von je 5 g symm. Dimethylharnstoff und Cyanessigsäure + 10 g Pyridin (W. T., *B.* **33**, 3052). — Säulenförmige Krystalle aus Wasser.

1,3-Dimethyl-2,6-Dioxy-4-Imino-5-Oximinodihydropyrimidin $C_6H_8O_3N_4$ = CO<N(CH$_3$)——CO / N(CH$_3$).C(:NH)>C:N.OH. *B.* Durch Zufügen von Essigsäure zu einer wässerigen, mit Natriumnitrit versetzten Lösung des 1,3-Dimethyl-2,6-Dioxy-4-Aminopyrimidins (s. o.) (W. T., *B.* **33**, 3052). — Dunkelrothe Täfelchen mit 1 H_2O aus Wasser. Sehr wenig lös-

lich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether. Das ziegelrothe Natriumsalz wird von Essigsäure zerlegt.

2-Aethylthio-4-Aminopyrimidin $C_6H_9N_3S = C_2H_5.S.C\!\!<\!\begin{matrix}N \cdot CH\\ N:C(NH_2)\end{matrix}\!\!>\!CH$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf 2-Aethylthio-6-Chlorpyrimidin (S. 551) (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **29**, 497). — Farblose Platten (aus 50%igem Alkohol). Schmelzp.: 85—86°.

2. *Basen $C_5H_7N_3$ (*S. 1120—1121*).

3) ***2,4-Diaminopyridin*** $N\!\!<\!\begin{matrix}C(NH_2):CH\\ CH\quad\ \ CH\end{matrix}\!\!>\!C.NH_2$. **3,5,6-Trichlor-2,4-Diaminopyridin** $C_5H_4N_3Cl_3 = NC_5Cl_3(NH_2)_2$. *B.* Aus Pentachlorpyridin (S. 93) sowie den Tetrachlorderivaten des 2- und des 4-Aminopyridins (S. 551, 554) durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak (SELL, DOOTSON, *Soc.* **73**, 782). — Schuppen oder Nadeln. Schmelzpunkt: 206—207°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, Aceton und heissem Benzol, mässig löslich in heissem, unlöslich in kaltem Wasser, löslich in verdünnten Säuren. — $(C_5H_4N_3Cl_3)_2.H_2PtCl_6.3H_2O$. Nadeln.

4) ***4-Methyl-2-Aminopyrimidin*** $\begin{matrix}NH_2.C:N.C.CH_3\\ N:CH.CH\end{matrix}$. *B.* Durch 2½-stdg. Kochen von 4-Methyl-2-Amino-6-Chlorpyrimidin (s. u.) mit Wasser und Zinkstaub (GABRIEL, COLMAN, *B.* **32**, 2925). — Blättchen aus Wasser, die bei 100° in Nadeln sublimiren unter Verbreitung des Geruchs nach Acetamid. Schmelzp.: 159—160°.

4-Methyl-2-Amino-6-Chlorpyrimidin $C_5H_6N_3Cl = \begin{matrix}NH_2.C{=}N{-}C.CH_3\\ N:CCl.CH\end{matrix}$. *B.* Neben 4-Methyl-6-Amino-2-Chlorpyrimidin (S. 774) durch 6-stdg. Erhitzen von 4-Methyl-2,6-Dichlorpyrimidin (S. 555) mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (G., C., *B.* **32**, 2922). Durch 2-stdg. Kochen von Iminomethyluracil (Spl. Bd. I, S. 754—755) mit $POCl_3$ (G., C.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 181—182°. Giebt durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor Iminomethyluracil, mit Wasser und Zinkstaub 4-Methyl-2-Aminopyrimidin.

4-Methyl-2-Amino-6-Oxypyrimidin $\begin{matrix}NH_2.C:N.C.CH_3\\ HN.CO.CH\end{matrix}$ *s.* **Iminomethyluracil,** *Hptw. Bd. I, S. 1348 und Spl. Bd. I, S. 754—755.*

4-Methyl-2-Amino-6-Sulfhydrylpyrimidin $C_5H_7N_3S = \begin{matrix}NH_2.C{=}N{-}C.CH_3\\ N:C(SH).CH\end{matrix}$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von 4-Methyl-2-Amino-6-Chlorpyrimidin (s. o.) mit alkoholischer KSH-Lösung (GABRIEL, COLMAN, *B.* **32**, 2926). — Gelbe Nadeln aus Wasser. Sublimirbar. Schwer löslich in siedendem Alkohol und Wasser.

2-N-Benzoylderivat, 4-Methyl-2-Benzoylamino-6-Sulfhydrylpyrimidin $C_{12}H_{11}ON_3S = \begin{matrix}C_6H_5.CO.NH.C{=}N{-}C.CH_3\\ N:C(SH).CH\end{matrix}$. *B.* Durch ½-stdg. Erhitzen des isomeren 4-Methyl-2-Amino-6-Benzoylthiopyrimidins (s. u.) auf ca. 185° (G., C., *B.* **32**, 2927). — Citronengelbe mikroskopische Rhomboëder, die von ca. 180° ab sintern und bei 189° schmelzen.

S-Benzoylderivat, 4-Methyl-2-Amino-6-Benzoylthiopyrimidin $C_{12}H_{11}ON_3S = \begin{matrix}NH_2.C\quad N\quad C.CH_3\\ N:C(S.CO.C_6H_5).CH\end{matrix}$. *B.* Aus 4-Methyl-2-Amino-6-Sulfhydrylpyrimidin (s. o.) und Benzoylchlorid in alkalischer Lösung (G., C., *B.* **32**, 2926). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol), die von 128° ab sintern, bei 130 133° schmelzen und sich bei etwa 185° in 4-Methyl-2-Benzoylamino-6-Sulfhydrylpyrimidin (s. o.) umlagern. Schwer löslich in heissem Aceton, Benzol und Essigester.

5) ***4-Methyl-5-Aminopyrimidin*** $\begin{matrix}CH:N.C.CH_3\\ N:CH.C.NH_2\end{matrix}$. *B.* Aus 4-Methyl-5-Amino-2-Chlorpyrimidin (s. u.) durch Jodwasserstoffsäure und PH_4J (GABRIEL, COLMAN, *B.* **34**, 1252). Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 152—153°. Kp: ca. 260°. In Wasser und Alkohol mit neutraler Reaction leicht löslich. — Chlorhydrat. Leicht löslich.

4-Methyl-5-Amino-2-Chlorpyrimidin $C_5H_6N_3Cl = N_2C_4HCl(CH_3)(NH_2)$. *B.* Aus 4-Methyl-2,6-Dichlor-5-Nitropyrimidin durch Zinkstaub und siedendes Wasser (G., C., *B.* **34**, 1251). — Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 92°. Zersetzt sich bei der Destillation. Tauscht das Chlor leicht gegen Methoxyl oder Amid aus.

4-Methyl-5-Amino-2-Methoxypyrimidin $C_5H_9ON_3 = \begin{array}{l}C(O.CH_3):N.C.CH_3\\ N \quad CH - C.NH_2\end{array}$. *B.* Aus 4-Methyl-5-Amino-2-Chlorpyrimidin (s. o.) durch Natriummethylat bei 100° (Gabriel, Colman, *B.* **34**, 1251). — Krystalle, deren Dampf nach Hummer riecht. Schmelzp.: 88° bis 89,5°. Kp: 285°. In Wasser leicht löslich mit neutraler Reaction.

6) ***4-Methyl-6-Aminopyrimidin*** $\begin{array}{l}HC \quad N \quad C.CH_3\\ N:C(NH_2).CH\end{array}$. *B.* Aus 4-Methyl-6-Amino-2-Chlorpyrimidin (s. u.) durch 1-stdg. Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rothem Phosphor, oder 4-stdg. Kochen mit Wasser und Zinkstaub (Gabriel, Colman, *B.* **32**, 2932, 2928). Durch 5-stdg. Erhitzen von 4-Methyl-6-Chlorpyrimidin mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (G., C.) — *Darst.* 4-Methyl-6-Jodpyrimidin (40 g) wird mit alkoholischem Ammoniak auf 150° erhitzt; Ausbeute: ca. 4,2 g (G., C., *B.* **34**, 1238). — Prismen (aus wenig Wasser). Schmelzp.: 194—195°. Sublimirt in Nadeln und Blättchen. Unzersetzt destillirbar. In Wasser ziemlich leicht löslich mit stark alkalischer Reaction. Wird durch Chlor oder Brom in der 5-Stellung substituirt.

4-Methyl-6-Amino-2-Chlorpyrimidin $C_5H_6N_3Cl = \begin{array}{l}ClC \quad N \quad C.CH_3\\ N:C(NH_2).CH\end{array}$. *B.* Neben 4-Methyl-2-Amino-6-Chlorpyrimidin (S. 773) durch 6-stdg. Erhitzen von 4-Methyl-2,6-Dichlorpyrimidin mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (G., C., *B.* **32**, 2922). — Säulen aus Alkohol. Schmelzp.: 215—216° Löslich in siedendem Wasser und verdünnter Salzsäure. Liefert sowohl durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure + Phosphor, wie mit Zinkstaub + Wasser 4-Methyl-6-Aminopyrimidin. — Chromat. Orangegelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich. — Pikrat. Mikroskopische Stäbchen. Schwer löslich.

Verbindung $C_6H_{11}O_2N_5$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Methyl-6-Amino-2-Chlor- oder 4-Methyl-2-Amino-6-Chlorpyrimidin (s. o. und S. 773) mit Harnstoff auf ca. 195° bezw. 210° (G., C., *B.* **32**, 2927). — Nadeln (aus sehr verdünnter Salzsäure), die ohne zu schmelzen sublimiren.

4-Methyl-6-Amino-5-Chlorpyrimidin $C_5H_6N_3Cl = \begin{array}{l}CH \quad N \quad C.CH_3\\ N:C(NH_2).CCl\end{array}$. *B.* Aus 4-Methyl-6-Aminopyridin durch Chlor in salzsaurer Lösung (G., C., *B.* **34**, 1239). — Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 197—198°. Sublimirt bei 100°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Säuren.

4-Methyl-6-Amino-5-Brompyrimidin $C_5H_6N_3Br = N_2C_4HBr(CH_3)(NH_2)$. *B.* Analog der Chlorverbindung (s. o.) (G., C., *B.* **34**, 1239). — Nadeln aus Wasser. Schmelzpunkt: 197°. Sublimirt bei 100°. Das Brom wird weder durch Anilin, noch durch $NaOCH_3$ herausgenommen. NH_3 reagirt erst über 280° unter totaler Zersetzung.

4-Methyl-6-Amino-2-Chlor-5-Nitropyrimidin $C_5H_5O_2N_4Cl = \begin{array}{l}CCl{=}N-C.CH_3\\ N:C(NH_2).C.NO_2\end{array}$. *B.* Aus 4-Methyl-2,6-Dichlor-5-Nitropyrimidin durch kaltes alkoholisches Ammoniak (6,5%ig) (G., C., *B.* **34**, 1244). — Röthliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 170—171°. Leicht löslich in Aether und Benzol. Schwache Base. Zinnchlorür greift nur die Nitrogruppe an, Jodwasserstoff reducirt auch das Chloratom.

4-Methyl-6-Nitraminopyrimidin $C_5H_6O_2N_4 = \begin{array}{l}CH - N \quad C.CH_3\\ N:C(NH.NO_2).CH\end{array}$. *B.* Aus 4-Methyl-6-Aminopyrimidin durch absolute Salpetersäure unter Erwärmen bis auf 75° (G., C., *B.* **34**, 1240). — Farblose Prismen aus Wasser. Zersetzt sich bei 190—200°. Färbt sich an der Luft gelb. Ist in Säuren und Ammoniak leicht löslich. Färbt sich mit ammoniakalischem Ferrosulfat violett, auf Zusatz von Salzsäure erst blau, dann roth. Zinn und Salzsäure oder Zinkstaub und Ammoniak bilden die Aminoverbindung zurück. Zinkstaub und Essigsäure liefert ein Hydrazin.

4-Methyl-6-Nitramino-2-Chlorpyrimidin $C_5H_5O_2N_4Cl = \begin{array}{l}CCl \quad N \quad C.CH_3\\ N:C(NH.NO_2).CH\end{array}$. *B.* Aus 4-Methyl-6-Amino-2-Chlorpyrimidin (s. o.) durch reine Salpetersäure und Schwefelsäure (G., C., *B.* **34**, 1241). — Nadeln (aus siedendem Wasser). Verpufft beim Erhitzen im Rohre. Sublimirt bei 100°. Schwache Base. Wird aus der salzsauren Lösung durch Wasser gefällt. Löslich in Ammoniak. Jodwasserstoffsäure bildet 4-Methyl-6-Aminopyrimidin.

4-Methyl-6-Anilinopyrimidin $C_{11}H_{11}N_3 = \begin{array}{l}HC \quad N \quad C.CH_3\\ N:C(NH.C_6H_5).CH\end{array}$. *B.* Durch

$^1/_2$-stdg. Erwärmen von 4-Methyl-6-Chlorpyrimidin (S. 555) mit Anilin (Gabriel, Colman, *B.* **32**, 2982). — Nädelchen (aus viel Wasser). Schmelzp.: 146°.

4-Methyl-6-Amino-2-Sulfhydrylpyrimidin $C_5H_7N_3S = \frac{HS.C \quad N \quad C.CH_3}{N:C(NH_2).CH}$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischer KSH-Lösung auf 4-Methyl-6-Amino-2-Chlorpyrimidin (S. 774) (Gabriel, Colman, *B.* **32**, 2930). — Blättchen oder Nadeln aus Wasser, die sich oberhalb 260° bräunen, bei 280° aber noch nicht geschmolzen sind.

7) ***2-Methyl-4-Aminopyrimidin*** $\frac{C(CH_3).N:CH}{N.C(NH_2):CH}$. **2-Methyl-4-Amino-6-Oxypyrimidin** $C_5H_7ON_3 = \frac{C(CH_3).NH.CO}{N.C(NH_2):CH}$. *B.* Aus Kalium-Cyanessigester (Spl. Bd. I, S. 677) und Acetamidin (Spl. Bd. I, S. 633) (W. Traube, D.R.P. 135871; *C.* **1902** II, 1229). — Schmelzp.: 298–300° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkalien, Mineralsäuren, Ammoniak und Essigsäure, schwer in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol.

8) ***4-Methyl-x-Aminopyrimidin*** $(CH_3)(NH_2)C_4H_2N_2$. **Tetrachlor-Amino-4-Methylpyrimidin** $C_5H_3N_3Cl_4 = N_2C_5HCl_4.NH_2$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen des Pentachlor-4-Methylpyrimidins (S. 556) mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (Gabriel, Colman, *B.* **35**, 1570). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 225–227° (unter Zersetzung).

9) ***4-Methyl-5-Vinyl-1,2,3-Triazol*** $N \lessdot \begin{matrix} N-C.CH_3 \\ NH.C.CH:CH_2 \end{matrix}$. **1-Phenyl-4-Dichloromethyl-5-Dichlorovinyltriazol** $C_{11}H_7N_3Cl_4 = N \lessdot \begin{matrix} N——C.CHCl_2 \\ N(C_6H_5).C.CCl:CHCl \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen der Monocarbonsäure $C_8H_3Cl_4O_2:N_3.C_6H_5$ (S. 783, sub Nr. 4), welche bei der Einwirkung von Natronlauge auf Phenylaziminopentachlorketotetrahydrobenzol erhalten wird (Zincke, *A.* **313**, 295). — Nadeln. Schmelzp.: 95–96°. Leicht löslich.

10) ***3-Propenyl-1,2,4-Triazol*** $\begin{matrix} N:C(CH:CH.CH_3) \\ HN \quad\quad CH \end{matrix}\!>\!N$. **1-Phenyl-3-Propenyl-5-Oxytriazol** $C_{11}H_{11}ON_3 = \begin{matrix} N:C(CH:CH.CH_3) \\ C_6H_5.N \quad\quad CO \end{matrix}\!>\!NH$. *B.* Entsteht in kleiner Menge (neben Cyanursäure) durch Kochen von b-Crotonyl-a-Phenylhydrazin (S. 426) mit Harnstoffchlorid in Benzol (Rupe, Metz, *B.* **36**, 1100). — Nädelchen aus Essigester. Schmelzpunkt: 188°. Leicht löslich in Alkohol und warmem Benzol, ziemlich leicht in siedendem Wasser, schwerer in Ligroïn und Aether. Wird von $KMnO_4$ zur 1-Phenyl-5-Oxytriazolcarbonsäure(3) (S. 764) oxydirt.

11) ***β-Pyridylhydrazin*** $NC_5H_4.NH.NH_2$. **Benzal-β-Pyridylhydrazin** $C_{12}H_{11}N_3 = NC_5H_4.NH.N:CH.C_6H_5$. Terracotta- bis fleischfarbene Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 163–164° (Mohr, *B.* **31**, 2496).

3. *Basen $C_6H_9N_3$ (*S. 1121–1128*).

2) ****1,2,4-Triaminobenzol*** $C_6H_3(NH_2)_3$ (*S. 1121–1124*). *B.* Durch Reduction von 4-Nitroso-m-Phenylendiamin (S. 369–370) in saurer Lösung (Täuber, Walder, *B.* **33**, 2117).

5-Chlor-1,2,4-Triaminobenzol $C_6H_8N_3Cl = C_6H_2Cl(NH_2)_3$. *B.* Aus 3-Chlor-4,6-Dinitroanilin (Spl. Bd. II, S. 144) mit $SnCl_2$ + HCl (Nietzki, Schedler, *B.* **30**, 1667). — $C_6H_8N_3Cl.HCl$.

1-p-Oxyanilino-2,4-Diaminobenzol, 4'-Oxy-2,4-Diaminodiphenylamin $C_{12}H_{13}N_3O = (NH_2)_2C_6H_3.NH.C_6H_4.OH$. *B.* Bei der Reduction von 2,4-Dinitrophenyl-p-aminophenol (Spl. Bd. II, S. 399) mit $SnCl_2$ + HCl (Nietzki, Simon, *B.* **28**, 2974). — Oxydirt sich an der Luft zu Aminoindophenol (Hptw. Bd. IV, S. 1124). Bei der Oxydation mit MnO_2 entsteht Aminooxyphenazin. — $C_{12}H_{13}ON_3.HCl$.

1-p-Methoxyanilino-2,4-Diaminobenzol $(NH_2)_2C_6H_3.NH.C_6H_4.O.CH_3$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1124, Z. 26 v. u.*

1-p-Oxy-m-carboxyanilino-2,4-Diaminobenzol $(NH_2)_2C_6H_3.NH.C_6H_3(CO_2H).OH$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1513, Z. 27 v. u.*

1-Amino-2-Anilino-4-Dimethylaminobenzol, 2-Amino-5-Dimethylaminodiphenylamin $C_{14}H_{17}N_3 = C_6H_3(NH_2)(NH.C_6H_5)[N(CH_3)_2]$. *B.* Scheint neben Dimethylaminodiphenylin (S. 822) bei der Umlagerung von p-Dimethylaminohydrazobenzol durch salzsaure Zinnchlorürlösung zu entstehen und konnte als Salicylsäurederivat (s. 1-Phenyl-

1-o-Oxyphenyl-4-Dimethylamino-Benzimidazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1131) [illegible] (Jacobson, [illegible], A. 303, [illegible]).

1,4-Dianilino-2-Aminobenzol $C_{18}H_{17}N_3 = C_6H_3(NH.C_6H_5)_2.NH_2$. B. Durch Erhitzen von Azophenin (Spl. Bd. III, S. [illegible]) mit NH_4[illegible] (Blumberg, B. 34, 1274). — Als freie Base nicht ganz rein erhalten. Acetylverbindung s. u.

1,4-Dianilino-2-Acetaminobenzol $C_{20}H_{19}ON_3 = C_6H_3(NH.C_6H_5)_2.NH.C_2H_3O$. [illegible] Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 170—171° (Blumberg, B. 34, 1274).

***2,4-Benzoylaminodimethylanilin** $C_{15}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$ (S. 1122, Z. 2 v. u.). B. Durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf die mit Natriumacetat versetzte Lösung, welche bei der Reduction des 2,4-Dinitrodimethylanilins (Spl. Bd. II, S. 152) mit Sn + HCl entsteht (Pinnow, B. 33, 419).

1-m-Aminobenzoylamino-2,4-Diaminobenzol, m,p'-p'-Triaminobenzanilid $C_{13}H_{14}ON_4 = NH_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_3(NH_2)_2$. B. Durch Reduction des Trinitrobenzanilids, welches aus Benzanilid durch Nitrirung mit einem Gemisch von starker Salpetersäure und Schwefelsäuremonohydrat entsteht (Höchster Farbw. D.R.P. [illegible]; Frdl. III, [illegible]). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 165°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton. Verwendung für Azofarbstoffe: Kalle & Co., D.R.P. [illegible]; Frdl. IV, 79.

1-p-Aminobenzoyl-2,4-Diaminobenzol $C_{13}H_{14}ON_4 = H_2N^4.C_6H_4.CO.NH.C_6H_3(NH_2)_2^{2,4}$. B. Bei der Reduction von p-Nitrobenzoësäure-o,p-Dinitranilid (Spl. Bd. II, S. 775) mit Fe + HCl (H. F., D.R.P. 70862; Frdl. III, 34). — Krystalle aus Wasser. Löslich in heissem Alkohol und Aceton, sonst sehr wenig löslich. Die Salze sind in Wasser sehr leicht löslich. Geht, im Vacuum auf 250° erhitzt, in p-Aminobenzenyl-1,2,4-Triaminobenzol (Spl. zu Bd. IV, S. 1287) über.

Tribenzyliden-2,4,4'-Triaminodiphenylamin $C_{33}H_{26}N_4 = (C_6H_5.CH:N)^4C_6H_4.NH.C_6H_3(N:CH.C_6H_5)_2^{2,4}$. B. Durch Schütteln von in Salzsäure gelöstem Triaminodiphenylamin — erhalten durch Reduction von 2,4'-Dinitro-4-Aminodiphenylamin (S. 360) — mit Benzaldehyd und Neutralisiren mit NaOH (Grosspietsch, B. 33, 2161). — Gelbe Flocken (aus Aether + Petroleumäther). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Geht durch Erwärmen mit Salzsäure in Sesquibenzylidentriaminodiphenylamin (s. u.) über.

Sesquibenzyliden-2,4,4'-Triaminodiphenylamin $C_{44}H_{40}N_8 = C_6H_5.CH[NH.C_6H_4.NH.C_6H_3(NH_2)(N:CH.C_6H_5)]_2$. B. Durch mehrstündiges Kochen von Tribenzyliden-2,4,4'-Triaminodiphenylamin (s. o.) mit 15%iger Salzsäure (G., B. 33, 2161). — Flocken bezw. hellgraues Pulver. Schmelzp.: 122—124°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Oxalat $C_{44}H_{40}N_8.2C_2H_2O_4$. Hellgraues Pulver (aus Alkohol + Aether).

Die Artikel **o-Nitrobenzaldiphenyltriaminobenzol** *(S. 1124, Z. 7 v. o.) und* **o-Oxybenzaldiphenyltriaminobenzol** *(S. 1124, Z. 10 v. o.) sind hier zu streichen. Vgl. dagegen die Artikel* **1-Phenyl-2-o-Nitrophenyl-6-Anilino-Benzimidazol** *und* **1-Phenyl-2-o-Oxyphenyl-6-Anilino-Benzimidazol** *im Spl. zu Bd. IV, S. 1180—1181.*

***2-Amino-N-Phenylstilbophenazoniumhydroxyd** $C_{26}H_{21}ON_3 =$

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C \text{———} N \cdot C_6H_3 \cdot NH_2 \\ \quad | \\ C_6H_5.C{:}N(C_6H_5)(OH) \end{array}$$

(S. 1124, Z. 12 v. o.). — Chlorid $C_{26}H_{20}N_3Cl$. Glänzende, flächenreiche, rubinrothe Krystalle. In Wasser und Alkohol mit blutrother Farbe löslich (Kehrmann, Natcheff, B. 31, 2425).

2-Acetamino-N-Phenylstilbophenazoniumhydroxyd $C_{28}H_{23}O_2N_3 = C_{26}H_{19}N_2O(NH.CO.CH_3)$. Citronengelbe Flocken. Unlöslich in Wasser. Mit gelber Farbe in Alkohol und Aether löslich (K., N., B. 31, 2425). — Chlorid $C_{28}H_{22}ON_3Cl$. B. Durch Erwärmen von 2-Amino-N-Phenylstilbophenazoniumchlorid (s. o.) mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat, bis die Masse zu einem Brei goldgelber Krystalle erstarrt. Goldgelbe Nadeln aus Alkohol. Mit gelber Farbe in heissem Wasser und Alkohol löslich. Lösung in englischer Schwefelsäure dunkelroth, nach Wasserzusatz grünlichgelb.

Tetraminophenyl-p-Azophenylen $(H_2N)_2C_6H_3.N:C_6H_4:N.C_6H_3(NH_2)_2$ *und Derivate s. Hptw. Bd. IV, S. 595—596 und Spl. Bd. IV, S. 393.*

3) ****1,3,5-Triaminobenzol*** $C_6H_3(NH_2)_3$ (S. 1124—1126). ***2,4-Dinitro-1,3,5-Trianilinobenzol** $C_{24}H_{19}O_4N_5 = C_6H(NH.C_6H_5)_3(NO_2)_2$ (S. 1125). B. Durch Erwärmen von 2,4,6-Trijod-1,3-Dinitrobenzol (Hptw. Bd. II, S. 90, Nr. 30) mit überschüssigem Anilin (Jackson, Behr, Am. 26, 60). — Schmelzp.: 181°.

***3-Bromdinitro-1,3,5-Trianilinobenzol** $C_{24}H_{18}O_4N_5Br = C_6Br(NO_2)_2(NH.C_6H_5)_3$ (S. 1125). B. Aus 2,4,6-Trichlor-5-Brom-1,3-Dinitrobenzol (Spl. Bd. II, S. 53) durch Erwärmen mit Anilin (J., Gazzolo, Am. 22, 58).

S. 1126, Z. 5 v. o. statt: „M. 8" lies: „M. 18".

5) ***m-Aminophenylhydrazin*** $H_2N.C_6H_4.NH.NH_2$ (*S. 1126*). **m-Aminophenylhydrazinsulfonsäure(6)** $C_6H_9O_3N_3S = NH_2.C_6H_3(N_2H_3).SO_3H$. *B.* Durch Reduction von 3-Nitrophenylhydrazinsulfonsäure(6) (S. 475) (LIMPRICHT, *B.* **18**, 2194). — $C_6H_9O_3N_3S.HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $(C_6H_9O_3N_3S)_2.H_2SO_4$. Unlöslich in Alkohol.

6) ***p-Aminophenylhydrazin*** $H_2N.C_6H_4.NH.NH_2$ (*S. 1126—1127*). **p-Acetaminophenylhydrazin** $C_8H_{11}ON_3 = CH_3.CO.NH.C_6H_4.NH.NH_2$. *B.* Durch Reduction von diazotirtem p-Aminoacetanilid mit $SnCl_2$ + HCl (RIEDEL, D.R.P. 80843; *Frdl.* **IV**, 1154). — Hellgelbe Nadeln aus Chloroform. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Alkohol, kaum löslich in Aether, Petroleumäther und Benzol.

o-Oxybenzyliden-p-Acetaminophenylhydrazin $C_{15}H_{15}ON_3 = CH_3.CO.NH.C_6H_4.NH.N:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Aus p-Acetaminophenylhydrazin (s. o.) und Salicylaldehyd in Alkohol (R., D.R.P. 81765; *Frdl.* **IV**, 1155). — Gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt: 230°.

7) ***2-Amino-4,6-Dimethylpyrimidin*** $C(NH_2)<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C(CH_3)}{N.C(CH_3)}>CH$ (*S. 1127*). *B.* Aus 4,6-Dimethyl-2-Chlorpyrimidin und NH_3 in alkoholischer Lösung bei 100° (ANGERSTEIN, *B.* **34**, 3962). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 150—152°. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch. — $C_6H_9N_3.2HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 181°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_6H_9N_3.HgCl_2$. Weisse Nadeln. — $C_6H_9N_3.H_2PtCl_6$. Prismen. Schmelzp.: 225°. — Pikrat $C_6H_9N_3(C_6H_3O_7N_3)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 230°.

2-Anilino-4,6-Dimethylpyrimidin $C_{12}H_{13}N_3 = C(NH.C_6H_5)<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C(CH_3)}{N.C(CH_3)}>CH$. *B.* Beim Erwärmen von 4,6-Dimethyl-2-Chlorpyrimidin und Anilin auf dem Wasserbade (ANGERSTEIN, *B.* **34**, 3961). — Sechsseitige Tafeln aus Toluol. Schmelzp.: 88—89°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. Nicht unzersetzt destillirbar. Liefert mit Kaliumbichromat eine gelbrothe, mit Ferrocyankalium eine gelbbraune Fällung. — $C_{12}H_{13}N_3.HCl$. Säulen. — $(C_{12}H_{13}N_3)_2H_2PtCl_6$. Nadeln. — Pikrat $(C_{12}H_{13}N_3)(C_6H_3O_7N_3)$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 186°.

N-Nitrosoderivat $C_{12}H_{12}ON_4 = N_2C_4H(CH_3)_2.N(NO)C_6H_5$. *B.* Aus der Lösung von salzsaurem Anilino-Dimethylpyrimidin (s. o.) durch Zusatz von $NaNO_2$ (A., *B.* **34**, 3961). — Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 130—131°. — $(C_{12}H_{12}ON_4)_2H_2PtCl_6$. Nadeln. — Pikrat $C_{12}H_{12}ON_4.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 184°.

8) ***6-Amino-2,4-Dimethylpyrimidin, Kyanmethin*** $CH_3.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N.C(CH_3)}{N:C(NH_2)}>CH$ (*S. 1127—1128*). *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von 2,4-Dimethyl-6-Chlorpyrimidin mit alkoholischem Ammoniak auf 150° (K. J. SCHMIDT, *B.* **35**, 1577). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 183°. In Wasser mit stark alkalischer Reaction löslich. Mol. Verbrennungswärme: 845,8 Cal. (LEMOULT, *A. ch.* [7] **16**, 417). — $C_6H_9N_3.HgCl_2$. Nadeln. — Pikrat $C_6H_9N_3.C_6H_3O_7N_3$. Nadelbüschel. Schmelzp.: 214°.

6-Anilino-2,4-Dimethylpyrimidin $C_{12}H_{13}N_3 = N_2C_4H(CH_3)_2(NH.C_6H_5)$. *B.* Durch Erwärmen von 2,4-Dimethyl-6-Chlorpyrimidin mit Anilin (K. J. SCHMIDT, *B.* **35**, 1578). — Krystalle. Schmelzp.: 104°. — $C_{12}H_{13}N_3.HCl$.

9) ***2-Phenyltriazan*** $H_2N.N(C_6H_5).NH_2$. **Benzal-Formyl-Phenyltriazan** $C_{14}H_{13}ON_3 = C_6H_5.CH:N.N(C_6H_5).NH.CHO$. *B.* Durch Reduction von Nitroso-Formylphenylhydrazin mit Natriumamalgam in Alkohol und Schütteln des mit Essigsäure versetzten Products mit Benzaldehyd (WOHL, *B.* **33**, 2759). — Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 182—183° (unter Zersetzung). Löslich in verdünnten Alkalien. Beim Kochen mit Salzsäure entstehen Benzaldehyd, salzsaures Phenylhydrazin und andere Producte.

Benzal-Acetyl-Phenyltriazan $C_{15}H_{15}ON_3 = C_6H_5.CH:N.N(C_6H_5).NH(CO.CH_3)$. *B.* Durch Einwirkung von Kalilauge auf eine alkoholische Lösung seines Formylderivats (s. u.) (W., SCHIFF, *B.* **35**, 1902). Durch Reduction von Nitroso-Acetylphenylhydrazin mit Natriumamalgam in Alkohol und Schütteln des essigsauer gemachten Filtrats mit Benzaldehyd (W., SCH.). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Schmelzp.: 162—164° (unter Zersetzung).

Benzal-Formyl-Acetyl-Phenyltriazan $C_{16}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5.CH:N.N(C_6H_5).N(CHO)(CO.CH_3)$. *B.* Durch (ca. 3-stdg.) Kochen von 10 g Benzalformylphenyltriazan (s. o.) mit 200 ccm Acetylchlorid und 10 ccm Essigsäureanhydrid bis zur Lösung (W., SCH., *B.* **35**, 1902). — Spiessige Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 125°. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Petroleumäther.

10) ***4,5-Dimethyl-2-Aminopyrimidin*** $\genfrac{}{}{0pt}{}{N.C(NH_2):N}{CH.C(CH_3):C.CH_3}$. *B.* Beim Kochen von 4,5-Dimethyl-2-Amino-6-Chlorpyrimidin (S. 778) mit Zinkstaub und Wasser (SCHLENKER,

[illegible] — [illegible] aus Wasser. [illegible]

4,5-Dimethyl-2-Amino-6-Chlorpyrimidin [illegible] = [illegible]. B. [illegible] B. 34, [illegible] Wasser und in organischen Mitteln, ausser Ligroin. — [illegible] Schmelzp.: ca. [illegible] — Aurat. Schmelzp.: [illegible] — Pikrat. Schmelzp.: [illegible]

4,5-Dimethyl-2-Amino-6-Sulfhydrylpyrimidin [illegible] = [illegible]. B. Aus 4,5-Dimethyl-2-Amino-6-Chlorpyrimidin (s. o.) und alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung bei [illegible] B. 34, [illegible] — Prismen. [illegible] bei [illegible], schmilzt von [illegible] bis [illegible] Löslich in Alkohol, Aceton und heissem Wasser.

11) *4,5-Dimethyl-6-Aminopyrimidin* $\begin{matrix} N-CH=N \\ H_2N.C.C(CH_3):C.CH_3 \end{matrix}$. B. Beim Kochen von 4,5-Dimethyl-6-Amino-2-Chlorpyrimidin (s. u.) mit Zinkstaub und Wasser, oder mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (Schlenker, B. 34, 2820). Aus 4,5-Dimethyl-6-Chlorpyrimidin (S. 557) und alkoholischem Ammoniak bei 150° (Schl.). — Stäbe. Schmelzp.: 220°. Unzersetzt destillirbar. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Aether, sonst leicht löslich. Die wässerige Lösung bläut Lackmus.

4,5-Dimethyl-6-Amino-2-Chlorpyrimidin $C_6H_8N_3Cl$ = $\begin{matrix} N-CCl=N \\ H_2N.C.C(CH_3):C.CH_3 \end{matrix}$. B. Man erhitzt 4,5-Dimethyl-2,6-Dichlorpyrimidin (S. 557) mit alkoholischem Ammoniak im Rohre auf 150°; daneben entsteht die 2-Amino-6-Chlorverbindung (s. o.) (Schl., B. 34, 2822). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 182—183°. Unzersetzt destillirbar. Schwer löslich in Benzol.

4,5-Dimethyl-6-Anilinopyrimidin $C_{12}H_{13}N_3$ = $\begin{matrix} N-CH=N \\ C_6H_5.NH.C.C(CH_3):C.CH_3 \end{matrix}$. B. Aus 4,5-Dimethyl-6-Chlorpyrimidin (S. 557) und Anilin bei Wasserbadtemperatur (Schlenker, B. 34, 2826). — Krystalle. Schmelzp.: 152°. Unzersetzt destillirbar. Schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich. Die wässerige Lösung bläut Lackmus.

4,5-Dimethyl-6-Amino-2-Sulfhydrylpyrimidin $C_6H_9N_3S$ = $\begin{matrix} N.C(SH):N \\ H_2N.C.C(CH_3):C.CH_3 \end{matrix}$. B. Aus 4,5-Dimethyl-6-Amino-2-Chlorpyrimidin (s. o.) und alkoholischer KSH-Lösung bei 150° (Schlenker, B. 34, 2821). — Nadeln oder Stäbchen. Zersetzt sich nach vorherigem Sintern oberhalb 300°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und heissem Wasser. Löslich in Alkalien und in Säuren.

12) *Aziminotetrahydrobenzol* $\begin{matrix} & CH_2 & \\ H_2C & & C-N \\ | & & \| \quad \rangle N \\ H_2C & & C.NH \\ & CH_2 & \end{matrix}$. Derivate s. S. 791, 793, 794.

4. *Basen $C_7H_{11}N_3$ (S. 1128—1131).

1) *2,3,4-Triaminotoluol* $CH_3.C_6H_2(NH_2)_3$ (S. 1128). **2,3-Diamino-4-Methylaminotoluol** $C_8H_{13}N_3$ = $CH_3.C_6H_2(NH_2)_2(NH.CH_3)$. B. Aus γ-Dinitro-Methyl-p-toluidin (Spl. Bd. II, S. 265) durch Zinn und Salzsäure (Pinnow, J. pr. [2] 62, 516). — $C_8H_{13}N_3$, 2HCl. Schräge Doppelpyramiden. Schmelzp.: 161—171°.

2-Dimethylamino-3-Amino-4-Methylamino-5-Nitrotoluol $C_{10}H_{16}O_2N_4$ = $CH_3.C_6H(NO_2)(N(CH_3)_2)(NH_2)(NH.CH_3)$. B. Aus 2-Dimethylamino-4-Methylamino-3,5-Dinitrotoluol (S. 399) durch partielle Reduction (Sommer, J. pr. [2] 67, 567). — Braune Prismen. Schmelzp.: 61,5—62°. Liefert mit überschüssigem Acetanhydrid 1,2,5-Trimethyl-4-Dimethylamino-7-Nitrobenzimidazol (S. 800).

2-Acetamino-3-Amino-4-Acetmethylaminotoluol $C_{12}H_{17}O_2N_3$ = $CH_3.C_6H_2(NH.CO.CH_3)(NH_2)[N(CH_3).CO.CH_3]$. B. Aus dem Chlorhydrat des 2,3-Diamino-4-Methyl-

aminotoluols (S. 778) durch Natriumacetatlösung und Acetanhydrid in der Kälte (Pinnow, *J. pr.* [2] **62**, 517). — Prismen aus Aceton. Schmelzp.: 198—198,5°. Leicht löslich in Alkoholen, schwer in Aether. Verliert durch Kochen mit Eisessig Wasser und giebt 1,2,5-Trimethyl-4-Acetylaminobenzimidazol (S. 800).

3) ***2,4,5-Triaminotoluol*** $CH_3.C_6H_2(NH_2)_3$ (*S. 1128—1129*). **2,5-Diamino-4-Dimethylaminotoluol** $C_9H_{15}N_3 = CH_3.C_6H_2(NH_2)_2.N(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduction von 4-Amino 6 Dimethyl p-Toluidin-Azo-p-Benzolsulfonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1384) mit $SnCl_2$ + HCl (Pinnow, Matcovich, *B.* **31**, 2515, 2522). — Blätter aus Ligroïn. Schmelzp.: 60—61°. Kp_{40}: 193,5°; Kp_{49}: 198—202°. Oxydirt sich rasch. — Bromhydrat. Tafeln (aus Alkohol + Aether). Leicht löslich. — Pikrat $C_9H_{15}N_3.2C_6H_3O_7N_3$. Rhomboëdrische gelbbraune Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 157—158°. Leicht löslich in Aceton und Eisessig, schwer in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

2,5-Diamino-4-Anilinotoluol $C_{13}H_{15}N_3 = CH_3.C_6H_2(NH_2)_2(NH.C_6H_5)$. *B.* Aus den Azofarbstoffen des 2-Amino-4-Anilinotoluols (S. 399) durch Reduction (Bayer & Co., D.R.P. 84442; *Frdl.* **IV**, 419). — Blättchen. Schmelzp.: 134°. Verwendung der Base und ihres Benzylderivats für Azinfarbstoffe: B. & Co., D.R.P. **84442**, **84993**; *Frdl.* **IV**, **419**, **420**.

Leukotoluylenblau $(p)(CH_3)_2N.C_6H_4.NH\cdot C_6H_2(CH_3)(NH_2)\cdot NH_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 608.*

2,5-Bisacetamino-4-Dimethylaminotoluol $C_{13}H_{19}O_2N_3 = CH_3.C_6H_2(NH.CO.CH_3)_2.N(CH_3)_2$. *B.* Durch 10-stdg. Kochen von 2,5-Diamino-4-Dimethylaminotoluol mit Eisessig (Pinnow, Matcovich, *B.* **31**, 2516, 2522). — Rhombische Tafeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 235—236°. Leicht löslich in Eisessig, $CHCl_3$ und heissen Alkoholen, schwer in Aceton, Aether und Ligroïn.

Triacetylderivat des 2,5-Diamino-4-Methylaminotoluols $C_{14}H_{19}O_3N_3 = C_8H_{10}N_3(C_2H_3O)_3$. *B.* Man reducirt 2,5-Dinitromethyltoluidin (Spl. Bd. II, S. 264—265) durch Zinn und Salzsäure bei niederer Temperatur und acetylirt das Rohproduct mit Natriumacetat, Acetanhydrid und Soda (P., *J. pr.* [2] **62**, 512). — Rhomboïdische Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 257—258°. Schwer löslich in kaltem Wasser. 1 g löst sich in 30 ccm heissem und 150 ccm kaltem Alkohol.

Toluylenblau $C_{15}H_{19}N_4Cl$ = $(CH_3)_2N(Cl)$:[Ring]=N—[Ring](CH_3)(H_2N)(NH_2) *s. Hptw. Bd. IV, S. 608 u. Spl. Bd. IV, S. 402.*

5) ***3,4,5-Triaminotoluol*** $CH_3.C_6H_2(NH_2)_3$ (*S. 1129*). **3,5-Diamino-4-Dimethylaminotoluol** $C_9H_{15}N_3 = CH_3.C_6H_2(NH_2)_2.N(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduction von 3,5-Dinitro-Dimethyl-p-toluidin (Spl. Bd. II, S. 265) mit Sn + HCl, neben chlorhaltigen Producten (Pinnow, Matcovich, *B.* **31**, 2519). — Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 54,5—56,5°. Kp_{22}: 189°. — $C_9H_{15}N_3.2HCl$. Prismen aus Salzsäure. Schmelzp.: 221—225°. — Pikrat $C_9H_{15}N_3.2C_6H_3O_7N_3$. Schwefelgelbe Nadeln (aus wenig Methylalkohol). Schmelzp.: 142—143°. Schwer löslich in Aether, Ligroïn und kaltem Wasser, sonst leicht löslich.

3,5-Bisacetamino-4-Dimethylaminotoluol $C_{13}H_{19}O_2N_3 = CH_3.C_6H_2(NH.CO.CH_3)_2.N(CH_3)_2$. *B.* Durch 10 stdg. Kochen der Base (s. o.) mit Eisessig (Pinnow, Matcovich, *B.* **31**, 2520). — Nadeln aus Essigester. Schmelzp.: 151—152°. Schwer löslich in Aether und Ligroïn, sonst leicht löslich.

S. 1129, Z. 17 v. u. statt: „218" lies: „318".

6) ***o-Aminobenzylhydrazin*** $H_2N.C_6H_4.CH_2.NH.NH_2$ (*S. 1129—1131*). **a-Bis-o-aminobenzylhydrazin** $C_{14}H_{18}N_4 = (H_2N.C_6H_4.CH_2)_2N.NH_2$. *B.* In geringer Menge, durch Reduction von Bis-o-nitrobenzylnitrosamin (Spl. Bd. II, S. 293, Z. 1 v. o.) mit Zinkstaub in alkoholisch-essigsaurer Lösung (Ulmer, *B.* **35**, 1567). — Nadeln. Schmelzpunkt (unscharf): 64—65°. Leicht löslich. Sehr zersetzlich. — $C_{14}H_{18}N_4.4HCl$. Blättchen. Schmilzt oberhalb 260°. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in absolutem Alkohol.

Acetyl-a-Bisaminobenzylhydrazin $C_{16}H_{20}ON_4 = (NH_2.C_6H_4.CH_2)_2N.NH.CO.CH_3$. *B.* Durch Reduction von a-Bis-o-nitrobenzylhydrazin (S. 540), sowie seiner Diacetylverbindung (S. 540) und des Bis-o-nitrobenzylnitrosamins (Spl. Bd. II, S. 293, Z. 1 v. o.) mit Zinkstaub in Eisessig (Busch, Weiss, *B.* **33**, 2708). — Blätter aus Benzol. Schmelzpunkt: 153—154°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Chloroform, sehr wenig in Aether. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure entsteht ein Diazoniumsalz, das mit β-Naphtol einen rothen Farbstoff liefert.

Triacetyl-a-Bis-o-aminobenzylhydrazin $C_{20}H_{24}O_3N_4$ = $(CH_3.CO.NH.C_6H_4.CH_2)_2N.NH.CO.CH_3$. Blättchen aus Alkohol-Petroleumäther. Schmelzp.: 239°. Ziemlich schwer löslich (B., W., *B.* **33**, 2769).

m-Nitrobenzal-a-Bis-o-aminobenzylhydrazin $C_{21}H_{21}O_2N_5$ = $(NH_2.C_6H_4.CH_2)_2N.N:CH.C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch Zufügen einer alkoholischen m-Nitrobenzaldehydlösung (Spl. Bd. III, S. 10) zu einer mit Natriumacetat versetzten wässerigen Lösung von salzsaurem a-Bis-o-aminobenzylhydrazin (S. 779) (U., *B.* **35**, 1569). — Gelbes Krystallpulver (aus Benzol-Ligroïn). Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in heissem Benzol, schwer in Alkohol.

7) ***3-Amino-p-Tolylhydrazin*** $CH_3.C_6H_3(NH_2).NH.NH_2$. **Derivat der Butandionsäure** *s. Hptw. Bd. IV, S. 809, Z. 4 v. o.*

8) ***3,5-Diamino-2,6-Dimethylpyridin, β,β'-Diamino-α,α'-Lutidin*** $NC_5H(CH_3)_2(NH_2)_2$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen des N,N'-Dicarboxäthylderivats (s. u.) mit rauchender Salzsäure auf 100—120° (Mohr, *B.* **33**, 1118). — Prismen aus Benzol. Schmelzpunkt: 169—170°. Leicht löslich in kaltem Wasser und kalten verdünnten Laugen. 100 g siedendes Benzol lösen ca. 2,1 g. — $C_7H_{11}N_3 + 2HCl + H_2O$. Prismen oder Tafeln (aus rauchender Salzsäure). Verflüssigt sich beim Eintauchen in ein auf 265° erhitztes Bad theilweise, siedet unter Abgabe des Krystallwassers auf, erstarrt sofort wieder und schmilzt nunmehr bei 270—280° unter völliger Zersetzung. Geht über $CaCl_2$ in das Salz $C_7H_{11}N_3 + HCl$ über, das sich bei 265° bräunt und bei 275—280° unter Zersetzung schmilzt. — $C_7H_{11}N_3 + HCl + H_2O$. *B.* Durch Umkrystallisiren des Dichlorhydrats (s. o.) aus siedendem Wasser. Nadeln. Wird bei 275° dunkelbraun, bei 280° schwarz und ist bei 290° völlig zersetzt.

N,N'-Dicarboxäthylderivat $C_{13}H_{19}O_4N_3$ = $NC_5H(CH_3)_2(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Durch gelindes Erwärmen von trockenem Lutidin-3,5-Dicarbonsäureazid (S. 126) mit absolutem Alkohol (M., *B.* **33**, 1118). — Wasserhelle Prismen. Schmelzp.: 157°. Leicht löslich in siedendem Alkohol.

9) ***4-Hydrazino-2,6-Dimethylpyridin, Lutidylhydrazin*** $NC_5H_2(CH_3)_2(NH.NH_2)$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 4-Chlorlutidin (S. 102) mit der dreifachen Menge Hydrazinhydrat auf 150° (Marckwald, Iffland, *B.* **31**, 2497). — Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 115—116°. Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, schwer in Aether, Ligroïn und kaltem Benzol. — $C_7H_{11}N_3.HCl$. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_7H_{11}N_3.H_2SO_4$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Pikrat $C_7H_{11}N_3.C_6H_3O_7N_3$. Kryställchen. Schmelzp.: 211°. Sehr wenig löslich (M., Rudzik, *B.* **36**, 1118).

symm. Phenyllutidylhydrazin, Benzolhydrazolutidin $C_{13}H_{15}N_3$ = $C_6H_5.NH.NH.C_5H_2(CH_3)_2N$. *B.* Aus 4-Chlorlutidin (S. 102) und Phenylhydrazin bei 150° (M., R., *B.* **36**, 1118). — Krystalle, die bei 160° sintern und bei 172—180° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und heissem Chloroform, schwer in Benzol. Oxydirt sich an der Luft zu 4-Benzolazo-2,6-Lutidin (Spl. zu Bd. IV, S. 1484). Bleibt beim Kochen mit Zinkstaub in salzsaurer Lösung fast unverändert. Wird von siedender Jodwasserstoffsäure in Anilin und 4-Amino-2,6-Dimethylpyridin (Hptw. Bd. IV, S. 823, Z. 10 v. u.) gespalten. — $C_{13}H_{15}N_3.HCl$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 262°. Ziemlich löslich in Wasser, sehr wenig in kaltem Alkohol und Salzsäure. — $(C_{13}H_{15}N_3.HCl)_2PtCl_4$. Hellgelber krystallinischer Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol.

Lutidylsemicarbazid $C_8H_{12}ON_4$ = $N{<}{C(CH_3):CH \atop C(CH_3):CH}{>}C.NH.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus Lutidylhydrazin-Chlorhydrat (s. o.) und Kaliumcyanat in wässeriger Lösung (Marckwald, Rudzik, *B.* **36**, 1117). — Krystalle. Schmelzp.: 268—269° (unter Zersetzung). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_8H_{12}ON_4)_2H_2PtCl_6$. Niederschlag. Schwer löslich.

Phenyllutidylthiosemicarbazid $C_{14}H_{16}N_4S$ = $NC_5H_2(CH_3)_2.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Lutidylhydrazin und Phenylsenföl in Alkohol (M., R., *B.* **36**, 1117). — Krystalle. Schmelzp.: 199°. Leicht löslich in heissem Alkohol. — Pikrat $C_{14}H_{16}N_4S.C_6H_3O_7N_3$. Kryställchen. Sehr wenig löslich.

Benzaldehyd-Lutidylhydrazon $C_{14}H_{15}N_3$ = $NC_5H_2(CH_3)_2.NH.N:CH.C_6H_5$. Krystalle aus Benzol, die gegen 213° sintern und bei 220—224° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, Aether und kaltem Benzol (Marckwald, Rudzik, *B.* **36**, 1117). — $C_{14}H_{15}N_3.HCl$. Krystalle. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. — $C_{14}H_{15}N_3.HNO_3$. Schmelzp.: 252°. Sehr wenig löslich in verdünnter Salpetersäure.

10) ***4-Methyl-5-Aethyl-2-Aminopyrimidin*** $H_2N.C<{N.C(CH_3) \atop N \quad CH}>C.C_2H_5$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen seines 6-Chlorderivats (s. u.) mit Zinkstaub + Wasser (Byk, *B.* **36**, 1919). — Krystalle (aus viel Wasser). Schmelzp.: 168—169°. Kp_{764}: 250°. Schon bei 110° langsam flüchtig. Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in Alkohol und Chloroform, schwer in Aether und Aceton.

4-Methyl-5-Aethyl-2-Amino-6-Chlorpyrimidin $C_7H_{10}N_3Cl = (CH_3)(C_2H_5)N_2C_4Cl(NH_2)$. *B.* Durch Kochen von 50 g 4-Methyl-5-Aethyl-2-Amino-6-Oxypyrimidin (s. u.) mit 100 g $POCl_3$ bis zu beginnender Dunkelfärbung (B., *B.* **36**, 1918). — Nädelchen (aus stark verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 156°. Unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, ziemlich löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, sehr weng in Ligroïn. Wird von Zinkstaub + Wasser zu 4-Methyl-5-Aethyl-2-Aminopyrimidin reducirt. — Pikrat. Stäbchen. Schmelzp.: 192—193°.

4-Methyl-5-Aethyl-2-Amino-6-Oxypyrimidin $C_7H_{11}ON_3 = H_2N.C<{N.C(CH_3) \atop N:C(OH)}>C.C_2H_5$. *B.* Durch 12-stdg. Erwärmen von 8 g Guanidincarbonat (Hptw. Bd. I, S. 1162) mit 14 g Aethylacetessigester (Spl. Bd. I, S. 243) in 25 ccm absolutem Alkohol (Byk, *B.* **36**, 1915). — Rhombische Prismen aus Wasser. Zersetzt sich, rasch erhitzt, gegen 285°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Aether, Chloroform und Benzol, löslich in Alkalien und Säuren. Wird von Salzsäure bei 180° in 4-Methyl-5-Aethyl-2,6-Dioxypyrimidin (S. 560) übergeführt.

4-Methyl-5-Aethyl-2-Amino-6-Mercaptopyrimidin $C_7H_{11}N_3S = N_2C_4(CH_3)(C_2H_5)(NH_2)(SH)$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen des 4-Methyl-5-Aethyl-2-Amino-6-Chlorpyrimidins (s. o.) mit 2,5-fach normaler alkoholischer KSH-Lösung auf 100° (B., *B.* **36**, 1921). — Gelbe Stäbchen (aus viel Wasser). Färbt sich bei 210° dunkel, sintert bei 230° und ist bei 245° völlig geschmolzen. Löslich in Alkoholen, Alkalien und Säuren, schwer löslich in Aether, Benzol und Chloroform.

11) ***4-Methyl-5-Aethyl-6-Aminopyrimidin*** $HC<{N.C(CH_3) \atop N:C(NH_2)}>C.C_2H_5$. **4-Methyl-5-Aethyl-6-Amino-2-Chlorpyrimidin** $C_7H_{10}N_3Cl = Cl.C<{N.C(CH_3) \atop N:C(NH_2)}>C.C_2H_5$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von 4-Methyl-5-Aethyl-2,6-Dichlorpyrimidin mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (Byk, *B.* **36**, 1922). — Nädelchen aus Benzol. Schmilzt bei 222°, ist aber schon bei 130° stark flüchtig. Unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Salzsäure, schwer in Wasser, Aether und Ligroïn.

5. *Basen $C_8H_{13}N_3$ (*S. 1131*).

4) ***3-Cyclohexyl-1,2,4-Triazol*** ${N:C(C_6H_{11}) \atop HN \quad CH}>N$. **1-Phenyl-3-Cyclohexyl-5-Oxytriazol** $C_{14}H_{17}ON_3 = {N:C(C_6H_{11}) \atop C_6H_5.N \quad CO}>NH$. *B.* Durch Verseifen von 1-Phenyl-3-Cyclohexyltriazolon(5)-Carbonamid(4) (s. u.) mit verdünnter Natronlauge (Rupe, Metz, *B.* **36**, 1096). — Nädelchen aus Essigester. Schmelzp.: 196—197°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol, ziemlich leicht in heissem Benzol, schwer in heissem Wasser, Ligroïn und Aether, leicht in Natronlauge, viel schwerer in Ammoniak und Soda.

1-Phenyl-3-Cyclohexyl-5-Acetoxytriazol $C_{16}H_{19}O_2N_3 = (C_6H_5)N_3C_2(C_6H_{11})(O.CO.CH_3)$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 107—108°. Wird von siedendem Wasser nur langsam verseift (R., M., *B.* **36**, 1097).

1-Phenyl-3-Cyclohexyltriazolon(5)-Carbonamid(4) $C_{15}H_{18}O_2N_4 = {N:C(C_6H_{11}) \atop N(C_6H_5).CO}>N.CO.NH_2$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von s-Hexahydrobenzoylphenylhydrazin mit Harnstoffchlorid in Benzol (R., M., *B.* **36**, 1095). — Nadeln (aus wasserfreiem Aceton). Schmilzt oberhalb 300°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Aceton, schwerer in Benzol. Wird von siedendem Alkohol, leichter von Alkalien zu 1-Phenyl-3-Cyclohexyl-5-Oxytriazol (s. o.) verseift.

6. *Basen $C_9H_{15}N_3$ (*S. 1131—1134*).

1) ***2,4,6-Triaminomesitylen*** $(CH_3)_3C_6(NH_2)_3$ (*S. 1131*). Bei 4-stdg. Kochen von 20 g feingeriebenem Chlorhydrat (Hptw. Bd. IV, S. 1131) mit 100 ccm Eisessig entsteht das Chlorhydrat des Diaminooxymesitylens (Wenzel, *M.* **22**, 984). Bei der Einwirkung von Chloroform + KOH entsteht 1,3,5-Trimethyl-2-Oxy-4,6-Diisocyanbenzol (Kaufler, *M.* **22**, 1081).

2) * *Kyanäthin, 6-Amino-5-Methyl-2,4-Diäthylpyrimidin* $C_2H_5.C\lt{}^{N.C(C_2H_5)}_{N:C(NH_2)}\gt C.CH_3$ (*S. 1131—1134*). Molekulare Verbrennungswärme: 1311,7 Cal. (Lemoult, *A. ch.* [7] **16**, 420).

S. 1133, Z. 18 v. o. statt: „268" lies: „266".

7a. 3,4,5-Triamino-Tertiäramylbenzol $C_{11}H_{19}N_3 = (C_2H_5)(CH_3)_2C.C_6H_2(NH_2)_3$. *B.* Aus 3,5-Dinitro-4-Amino-Tertiäramylbenzol durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure (Anschütz, Rauff, *A.* **327**, 216). — Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 149°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser.

S. 1135, Z. 13 v. u. statt: „**4-Methopropyl ....**" *lies:* „**5-Methopropyl ....**".

*Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-5}N_3$ (*S. 1135—1136*).

4-Vinyl-1,2,3-Triazolcarbonsäure(5) $C_5H_5O_2N_3 = N\lt{}^{NH.C.CO_2H}_{N-C.CH:CH_2} = N\lt{}^{N-C.CO_2H}_{NH.C.CH:CH_2}$.

4¹,4²-Dichlorderivat $C_5H_3O_2N_3Cl_2 = N\lt{}^{N-C.CO_2H}_{NH.C.CCl:CHCl}$. *B.* Sowohl aus 5-Dichlorovinyl-4-Aethylonsäure-1,2,3-Triazol (S. 783) wie aus der isomeren, bei 184° schmelzenden Säure $C_6H_5O_2N_3Cl_2$ (S. 784) durch Oxydation mit Chromsäure oder alkalischer Chlorkalklösung (Zincke, *A.* **311**, 325). — Weisse Nädelchen (aus heisser verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure). Schmelzp.: 204—205° (unter Zersetzung). Leicht löslich in heisser verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure, sehr wenig in Benzin und Benzol, löslich in Natriumacetatlösung. Beim Erhitzen für sich oder auch mit conc. Schwefelsäure findet vollständige Zersetzung statt. Permanganat oxydirt zur Pyrro-a,b-diazoldicarbonsäure (S. 766—767). Nimmt in Eisessiglösung 2 At. Chlor auf unter Bildung der 4-Tetrachloräthyl-1,2,3-Triazolcarbonsäure(5) (S. 767). — Fällt man die wässerige Lösung der Säure mit einer Lösung von Silbernitrat, so scheidet sich ein weisses, körnig-krystallinisches Silbersalz mit 2 At. Metall ab, das beim Umkrystallisiren aus heisser verdünnter Salpetersäure der Hauptsache nach in das primäre Salz übergeht.

6-Oxy-2-Aminopyrimidincarbonsäure(4) $C_5H_5O_3N_3 = NH_2.C\lt{}^{N\ \ C(OH)}_{N.C(CO_2H)}\gt CH$. *B.* Durch Verseifung des Aethylesters (s. u.) mit Kalilauge (Ruhemann, Stapleton, *Soc.* **77**, 808). — Weisses Pulver. Zersetzt sich ohne zu schmelzen bei 320°. Schwer löslich in den meisten Solventien. — Chlorhydrat. Unbeständige Krystalle. — Silbersalz. Gelatinös.

Aethylester $C_7H_9O_3N_3 = C_5H_4N_3O_3(C_2H_5)$. *B.* Aus Guanidinrhodanid (Hptw. Bd. I, S. 1162), Natriumäthylat und Acetylendicarbonsäureester (Hptw. Bd. I, S. 729) (oder Chlorfumarsäureester, Spl. Bd. I, S. 322) im molekularen Verhältniss (R., St., *Soc.* **77**, 808). — Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Zersetzt sich bei 220°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkali. — Chloroplatinat $(C_7H_9O_3N_3)_2H_2PtCl_6$.

Dioxycyanuressigsäure $C_5H_5O_4N_3 = N\lt{}^{C(OH):N}_{C(OH).N}\gt C.CH_2.CO_2H$ *s. Spl. Bd. I, S. 678.*

*Säuren $C_6H_7O_2N_3$ (*S. 1135—1136*).

2) *2,6-Diaminopyridincarbonsäure(4)* $NC_5H_2(NH_2)_2(CO_2H)$. **2,6-Dianilinopyridincarbonsäure(4)** $C_{18}H_{15}O_2N_3 = NC_5H_2(NH.C_6H_5)_2.CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Anilids (s. u.) mit Säuren (Bittner, *B.* **35**, 2934). — Hellgelbe mikroskopische Nadelchen (aus sehr viel Alkohol), die bei 300° noch nicht schmelzen. Schwer löslich in Soda

Methylester $C_{19}H_{17}O_2N_3 = NC_5H_2(NH C_6H_5)_2.CO_2 CH_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 142° (B., *B.* **35**, 2935).

Anilid $C_{24}H_{20}ON_4 = NC_5H_2(NH.C_6H_5)_2.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von 2,6-Dichlorisonikotinsäure (S. 111) mit 4—5 Thln. Anilin, neben der freien Säure (B., *B.* **35**, 2933). — Olivgrüne sechseckige Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 140—141°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether.

3) ***6-Hydrazinopyridincarbonsäure(3)*** $NC_5H_3(NH.NH_2).CO_2H$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen ihres Hydrazids (s. u.) mit 25%iger Salzsäure (MARCKWALD, RUDZIK, *B.* **36**, 1113). — Krystalle (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 283°. Schwer löslich. Liefert bei 5-stdg. Erhitzen mit Salzsäure auf 150° 6-Oxypyridincarbonsäure(3) (S. 114). Durch Kochen mit Ameisensäure entsteht Benztriazolcarbonsäure (S. 802). Wird von salpetriger Säure in Benztetrazolcarbonsäure übergeführt. — $2C_6H_7O_2N_3.H_2SO_4$. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

6-Hydrazinopyridincarbonsäure(3)-Hydrazid $C_6H_9ON_5 = NC_5H_3(NH.NH_2).CO.NH.NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von 6-Chlornikotinsäure (S. 109) mit 50%igem wässerigen Hydrazinhydrat auf 120–125°, neben kleinen Mengen der freien Säure (M., R., *B.* **36**, 1111). — Krystalle mit $1H_2O$ (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 217–218°. Sehr wenig löslich. Wird nur schwer wasserfrei. — $C_6H_9ON_5.2HCl$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure und Alkohol. — Pikrat $C_6H_9ON_5.2C_6H_3O_7N_3$. Kryställchen. Schmelzp.: 192—193° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser.

6-Semicarbazinopyridincarbonsäure(3) $C_7H_8O_3N_4 = NC_5H_3(NH.NH.CO.NH_2).CO_2H$. *B.* Durch Anlagern von Cyansäure an 6-Hydrazinopyridincarbonsäure(3) (MARCKWALD, RUDZIK, *B.* **36**, 1114). — Krystalle. Schmelzp.: 277—278°. Schwer löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol. — $C_7H_8O_3N_4.HCl$. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und verdünnter Salzsäure.

6-Phenylthiosemicarbazinopyridoyl-Phenylthiosemicarbazid $C_{20}H_{19}ON_7S_2 = NC_5H_3(NH.NH.CS.NH.C_6H_5)CO.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Durch ½-stdg. Erwärmen einer Eisessiglösung des 6-Hydrazinopyridincarbonsäure(3)-Hydrazids (s. o.) mit Phenylsenföl (M., R., *B.* **36**, 1113). — Gelbe Krystalle (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 170° bis 171°. Schwer löslich. — Pikrat $C_{20}H_{19}ON_7S_2.C_6H_3O_7N_3$. Krystalle aus Essigsäure. Schmelzp.: 160—161°. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol.

6-Benzalhydrazinopyridincarbonsäure(3) $C_{13}H_{11}O_2N_3 = NC_5H_3(NH.N:CH.C_6H_5).CO_2H$. Gelb. Schmelzp.: 281° (unter Zersetzung). Schwer löslich (M., R., *B.* **36**, 1114).

6-Benzalhydrazinopyridincarbonsäurebenzalhydrazid $C_{20}H_{17}ON_5 = NC_5H_3(NH.N:CH.C_6H_5).CO.NH.N:CH.C_6H_5$. Gelbe Kryställchen. Schmilzt gegen 313°. Schwer löslich (M., R., *B.* **36**, 1112).

6-Cinnamalhydrazinopyridincarbonsäure(3) $C_{15}H_{13}O_2N_3 = NC_5H_3(NH.N:CH.CH:CH.C_6H_5)CO_2H$. Schmelzp.: 263–264° (M., R., *B.* **36**, 1114).

Bis-cinnamal-Verbindung des 6-Hydrazinopyridincarbonsäure(3)-Hydrazids $C_{24}H_{21}ON_5 = NC_5H_3(NH.N:CH.CH:CH.C_6H_5).CO.NH.N:CH.CH:CH.C_6H_5$. Schmelzp.: 265° (M., R., *B* **36**, 1113).

4) ***5-Propenylsäure-4-Methyl-1,2,3-Triazol*** $N{<}\begin{matrix}N-C.CH_3\\NH.C.CH:CH.CO_2H\end{matrix}$ oder ***5-Vinyl-1,2,3-Triazolessigsäure(4)*** $N{<}\begin{matrix}N-C.CH_2.CO_2H\\NH.C.CH:CH_2\end{matrix}$. **1-Phenyltetrachlorderivat** $C_{11}H_7O_2N_3Cl_4 = N{<}\begin{matrix}N-C.CHCl_2\\N(C_6H_5)C.CCl:CCl.CO_2H\end{matrix}$ oder $N{<}\begin{matrix}N-C.CCl_2.CO_2H\\N(C_6H_5).C.CCl:CHCl\end{matrix}$. *B.* Aus Phenylaziminopentachlorketotetrahydrobenzol (S. 791) durch Einwirkung von verdünnter Natronlauge oder von Chlorkalk (ZINCKE, *A.* **313**, 289). — Nadeln. Schmelzpunkt: 148°. Ziemlich löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. Verliert beim Erhitzen auf 160° oder beim Kochen mit Essigsäureanhydrid CO_2 unter Bildung von 1-Phenyl-4-Dichloromethyl-5-Dichlorovinyltriazol (S. 775). $KMnO_4$ erzeugt N-Phenylpyrrodiazoldicarbonsäure (S. 767). — Natriumsalz. Prismenförmige Nadeln.

Methylester $C_{11}H_9O_2N_3Cl_4 = C_{12}H_6N_3O_2(CH_3)$. *B.* Aus der Säure und $CH_3OH + HCl$ (Z.). — Nadeln. Schmelzp.: 124°. Leicht löslich.

Derivate von **Säuren** $C_6H_5O_3N_3$. **5-Dichlorovinyl-4-Aethylonsäure-1,2,3-Triazol** $C_6H_3O_3N_3Cl_2$ = $N{<}\begin{matrix}N=C.CO.CO_2H\\NH-C.CCl:CHCl\end{matrix}$

B. Man verreibt 1 g Aziminodichlor-o-Chinon (S. 791) mit wenig H_2O zum feinen Brei und setzt nach und nach 10 ccm einer 10%igen Natronlauge zu; nach kurzem Stehen säuert man die tiefviolettrothe Lösung mit HCl an und schüttelt mit Aether aus (ZINCKE, *A.* **311**, 320). — Nadeln (aus verdünnter Salzsäure), welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten und sich beim Stehen am Lichte schnell intensiv gelb färben. Schmilzt bei 100° im Krystallwasser, erstarrt dann und schmilzt abermals bei 165° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Aether, Wasser, Eisessig, Alkali, Alkali-

F. *Basen $C_nH_{2n-7}N_3$ (*S. 1140—1155*).

In den Diazoimiden wird der Rest $-N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}$ von Bamberger und Demuth (*B.* **34**, 1310 Anm.) als „*Azido*"-Radical bezeichnet.

Solche Derivate des Diazobenzolimids, welche im Benzolkern negative Substituenten enthalten, lassen sich durch Einwirkung von hydroxylamindisulfonsaurem Kalium auf die entsprechenden Diazoverbindungen in guter Ausbeute darstellen (Rupe, v. Majewski, *B.* **33**, 3408).

N-Aryl-Phentriazole $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}>N.R$ entstehen aus o-Nitroazoverbindungen $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:N.R}{NO_2}$ bei der elektrochemischen Reduction in schwach alkalischer Lösung an einer Nickeldrahtnetzkathode bezw. bei der chemischen Reduction mit Zinkstaub in alkalischer Lösung (Elbs, Keiper, *J. pr.* [2] **67**, 581).

I. *Basen $C_6H_5N_3$ (*S. 1140—1145*).

1) ***Triazobenzol, Diazobenzolimid, Azidobenzol*** $C_6H_5.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}$ (*S. 1140—1142*). *B.* Bei der Einwirkung von Hydroxylamin und Sauerstoff auf Phenylhydroxylamin (Spl. Bd. II, S. 241), neben anderen Producten (Bamberger, *B.* **35**, 3895). — Darstellung grösserer Mengen: Zu einer durch Einwerfen von Eis gekühlten Lösung von 300 g Phenylhydrazin in 450 ccm rauchender Salzsäure + 4 Liter Wasser lässt man eine wässerige Lösung von Natriumnitrit (etwa 240 g Salz) fliessen, bis freie salpetrige Säure nachweisbar ist, hebt die Hauptmenge des Wassers ab, äthert den Rest aus und destillirt im Dampfstrome; Ausbeute: 240 g Dimroth, *B.* **35**, 1032 Anm.). — Liefert bei der Condensation mit Verbindungen, die reactionsfähige Methylengruppen enthalten, Triazolderivate (D., *B.* **35**, 4041). Reagirt mit Alkylmagnesiumderivaten unter Bildung von Diazoaminoverbindungen (D., *B.* **36**, 909).

S. 1141, Z. 18 v. o. statt: „113" lies: „116".

***Nitrodiazobenzolimid** $C_6H_4O_2N_4 = O_2N.C_6H_4.N_3$ (*S. 1141*). a) *o-Nitroderivat (*S. 1141*). *Darst.* Salzsaures o-Nitrophenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 656) wird unter Eiskühlung in wässeriger Lösung mit Salzsäure und Natriumnitrit behandelt (Zincke, Schwarz, *A.* **307**, 36). — Schmelzp.: 53°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, löslich in Aether. Giebt beim Erhitzen o-Dinitrosobenzol (Spl. Bd. II, S. 45). Bei der Einwirkung von Schwefelsäure entsteht 3-Nitro-4-Aminophenol (Spl. Bd. II, S. 420—421) (Kehrmann, Gauhe, *B.* **30**, 2137; **31**, 2403).

S. 1141, Z. 23 v. o. statt: „3328" lies: „3338".

b) *m-Nitroverbindung (*S. 1141*). Bei der Einwirkung von Schwefelsäure entstehen 2 Nitro-4-Amino- und 4-Nitro-2-Amino Phenol (Spl. Bd. II, S. 419, 420) (K., Idzkowska, *B.* **32**, 1065).

***2,4-Dinitrodiazobenzolimid** $C_6H_3O_4N_5 = (O_2N)_2C_6H_3.N_3$ (*S. 1141*). *B.* Durch Nitrirung von o- oder p-Nitrodiazobenzolimid (s. o. und Hptw. Bd. IV, S. 1141) (Drost, *A.* **307**, 63). — Schmelzp.: 69°. Geht beim Erwärmen in 1,2-Dinitroso-4-Nitrobenzol (Spl. Bd. II, S. 53) über.

S. 1141, Z. 11 v. u. statt: „G. **24** *[2]" lies: „G.* **24** *I".*

o-Methoxy-Diazobenzolimid, o-Methoxy-Triazobenzol $C_7H_7ON_3 = CH_3.O.C_6H_4.N_3$. Gelbliches Oel (Rupe, v. Majewski, *B.* **33**, 3405).

p-Methoxy-Diazobenzolimid $C_7H_7ON_3 = CH_3.O.C_6H_4.N_3$. Gelblichweisse Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 36°. Riecht nach Anis (R., v. M., *B.* **33**, 3405).

Triazobrenzkatechinmethylenäther $C_7H_5O_2N_3 = O\cdot\overset{CH_2.O}{}\cdot N_3$. *B.* Man diazotirt Aminobrenzkatechinmethylenäther bei 0° in salzsaurer Lösung, fällt mit Brom das Diazoperbromid und behandelt dieses mit Ammoniak (R., v. M., *B.* **33**, 3404). — Gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 128—133°. Sehr leicht löslich. Riecht nach Anis und nach Piperonal.

2-Methoxy-5-Nitro-Diazobenzolimid $CH_3.O.C_6H_3(NO_2).N_3$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1647, Z. 19 v. u.*

2) ***Phenylencyclotriazan, Aziminobenzol, Phentriazol*** (*S. 1142—1145*) $C_6H_4<{N \atop NH}>N = C_6H_4<{N \atop | \atop N}>NH$. (Derivate der letzteren Form sind im Folgenden als ***Pseudoaziminobenzol***-Derivate bezeichnet.) *B.* Aus Azimidol (S. 422) beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 140—150° (als Polyjodid) (ZINCKE, SCHWARZ, *A.* **311**, 333). — Polyjodid $C_6H_5N_3J.J_2$. Stahlblaue Krystalle (Z., SCHW.).

S. 1142, Z. 14 v. u. statt: „p-Brom-m-Nitroacetanilid" lies: „p-Brom-o-Nitroacetanilid".

***5-Nitro-Aziminobenzol** $C_6H_4O_2N_4$ = $O_2N\cdot C_6H_3<{N \atop NH}>N$ (*S. 1142, Z. 2 v. u.*). *Darst.* Aus p-Nitro-o-Phenylendiamin und Natriumnitrit in salzsaurer Lösung (ZINCKE, *A.* **311**, 290). — Schwach gelb gefärbte Nadeln. Schmelzp.: 211°. Beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelnatrium entsteht ein olivegrüner Baumwollfarbstoff (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 121463; *C.* **1901** II, 79).

S. 1143, Z. 3 v. o. statt: „211°" lies: „209° (N., H.); 211° (Hofmann)".

3,5-Dinitro-Aziminobenzol $C_6H_3O_4N_5$ = $(NO_2)(O_2N)C_6H_2<{N \atop NH}>N$. *B.* Aus 1,2-Diamino-3,5-Dinitrobenzol und $NaNO_2$ in saurer Lösung (NIETZKI, HAGENBACH, *B.* **30**, 543). — Farblose Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 198°. Giebt ein in Nadeln krystallisirtes Ammoniaksalz.

***Verbindungen** $C_{12}H_9N_3$ (*S. 1143*). a) *Phenylphentriazol, N-Phenyl-Pseudoaziminobenzol $C_6H_4<{N \atop | \atop N}>N.C_6H_5$ (*S. 1143, Z. 14 v. u.*). *B.* Aus Phenylaznitrosobenzol (vgl. S. 789) durch $SnCl_2$ und Salzsäure (WERNER, STIASNY, *B.* **32**, 3271).

*S. 1143, Z. 2 v. u. füge hinzu: „Graebe, Ullmann, A. **291**, 16".*

N-p-Oxyphenyl-Pseudoaziminobenzol, Phenolphentriazol $C_{12}H_9ON_3$ = $C_6H_4<{N \atop | \atop N}>N\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Bei der elektrochemischen Reduction von o-Nitrobenzolazophenol in heisser, schwach alkalischer Lösung an einer Nickeldrahtnetzkathode (Ausbeute: 80% der Theorie) (ELBS, KEIPER, *J. pr.* [2] **67**, 582). — Grauweisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 217—219°. Kaum löslich in Wasser, leicht in heissen organischen Solventien und in verdünnter Natronlauge, unlöslich in Sodalösung.

Salicylsäurephentriazol $C_{13}H_9O_3N_3$ = $C_6H_4<{N \atop | \atop N}>N\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot OH$. *B.* Bei der elektrochemischen Reduction von o-Nitrobenzolazosalicylsäure in heisser, schwach alkalischer Lösung an einer Nickeldrahtnetzkathode (E., K., *J. pr.* [2] **67**, 583). — Weisse Nadeln (aus mässig verdünnter Essigsäure). Schmelzp: 296—297°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in organischen Solventien. — Giebt mit verdünnter Natronlauge ein schwer lösliches Natriumsalz.

***N-Phenyl-Azimino-5-chlorbenzol** $C_{12}H_8N_3Cl$ = $Cl\cdot C_6H_3<{N \atop N(C_6H_5)}>N$ (*S. 1143, Z. 1 v. u.*). Schmelzp.: 126—127° (JACOBSON, STRÜBE, *A.* **303**, 310).

N-Phenyl-Azimino-5-brombenzol $C_{12}H_8N_3Br$ = $Br\cdot C_6H_3<{N \atop N(C_6H_5)}>N$. *B.* Aus 2-Amino-5-Bromdiphenylamin und salpetriger Säure (J., GROSSE, *A.* **303**, 325). — Grauviolette Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 127°.

***Verbindungen** $C_{12}H_8O_2N_4$ (*S. 1144*). a) *N-Phenylazimino-4-Nitrobenzol $O_2N\cdot C_6H_3<{N \atop N(C_6H_5)}>N$ (*S. 1144, Z. 4 v. o.*). *B.* {.... (NIETZKI, ALMENRÄDER, *B.* **28**, 2971};

p-Tolyl-Pseudoaziminobenzol $C_{13}H_{11}N_3 = C_6H_4<\overset{N}{\underset{N}{|}}>N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus p-Tolyl-Pseudoazimino-Aminobenzol (Spl. zu Bd. IV, S. 1257) durch Diazotiren und Kochen mit Alkohol (Wi., Klein, *J. pr.* [2] **60**, 101; vgl. Wi., *J. pr.* [2] **55**, 391). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 114°. Mit Wasserdampf destillirbar. Leicht löslich in Aether.

N-p-Tolyl-Pseudoazimino-4-Nitrobenzol $C_{13}H_{10}O_2N_4 = O_2N.C_6H_3<\overset{N}{\underset{N}{|}}>N.C_6H_4.CH_3$.

B. Aus p-Tolylhydrazin, 1,3-Dinitro-4-Chlorbenzol und $NaHCO_3$ in siedender alkoholischer Lösung (Wi., Kl., *J. pr.* [2] **60**, 72, 97). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 165° bis 166°. Durch Reduction mit $SnCl_2$ entsteht p-Tolyl-Pseudoazimino-Aminobenzol (Spl. zu Bd. IV, S. 1257) (vgl. Wi., *J. pr.* [2] **55**, 391).

N-p-Tolyl-Pseudoazimino-Dinitrobenzol $C_{13}H_9O_4N_5 = (O_2N)_2C_6H_2<\overset{N}{\underset{N}{|}}>N.C_6H_4.CH_3$. Schmelzp.: 185° (vgl. Wi., *J. pr.* [2] **55**, 391).

S. 1144, Z. 19 v. u. statt: „A. 247" lies: „A. 249".

N-a-m-Xylyl-Pseudoazimino-4-Nitrobenzol $C_{14}H_{12}O_2N_4 = O_2N.C_6H_3<\overset{N}{\underset{N}{|}}>N.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus o-p-Dinitrophenyl-a-m-Xylylhydrazin durch KJ in siedendem Eisessig (Wi., Kl., *J. pr.* [2] **60**, 110; vgl. Wi., *J. pr.* [2] **55**, 391). — Bräunlichgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 138°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Chloroform und Benzol.

N-a-m-Xylyl-Pseudoazimino-3,5-Dinitrobenzol $C_{14}H_{11}O_4N_5 = (O_2N)_2C_6H_2<\overset{N}{\underset{N}{|}}>N.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus Pikryl-as-m-Xylylhydrazin und Alkohol bei 140° oder durch Einwirkung von KJ in siedendem Eisessig (Wi., Kl., *J. pr.* [2] **60**, 105; vgl. Wi., *J. pr.* [2] **55**, 391). Aus N-a-m-Xylylaznitrosodinitrobenzol (S. 790) durch siedenden Alkohol, oder durch KJ in siedendem Eisessig (Wi., Kl.). Aus Trinitrobenzol-azo-Xylol mittels KJ und siedendem Eisessig (W., K.). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 125°.

α-Naphtolphentriazol $C_{16}H_{11}ON_3 = C_6H_4<\overset{N}{\underset{N}{|}}>N-C_{10}H_6.OH$. *B.* Aus o-Nitrobenzolazo-α-Naphtol bei der elektrochemischen Reduction in heisser, schwach alkalischer Lösung an der Nickeldrahtnetzkathode (Elbs, Keiper, *J. pr.* [2] **67**, 584). — Mikroskopische röthlichweisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 203—204°. Leicht löslich in verdünnter Natronlauge. Die ätherische Lösung fluorescirt schwach blau.

N-Acetylazimino-4 od. 5-Nitrobenzol $C_8H_6O_3N_4 = O_2N.C_6H_3<\overset{N}{N(CO.CH_3)}>N$. *B.* Aus 5-Nitroaziminobenzol (S. 787), Acetanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat beim Kochen (Zincke, *A.* **311**, 291). — Gelblichweisse Prismen (aus Toluol). Schmelzp.: 146°. Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol und Eisessig, schwer in Toluol.

N-Phenylaznitrosobenzol $C_{12}H_9ON_3 = C_6H_4<\overset{N}{\underset{NO}{|}}>N.C_6H_5$ *s.* **Azoazoxybenzol**, *Hptw. Bd. IV, S. 1338 und Spl. dazu.*

☞ *Als Derivate der* **N-Aryl-Aznitrosobenzole** $C_6H_4<\overset{N}{\underset{NO}{|}}>N.Ar$ *sind ausser den im Folgenden aufgeführten Verbindungen noch die früher als* **Nitrosoazokörper** *aufgefassten Verbindungen zu betrachten, die im Hptw. Bd. IV, S. 1350—1354, 1370, 1371, 1391 und 1392 (vgl. auch Spl. dazu) aufgeführt sind.*

N-Phenylaznitroso-m-Brombenzol $C_{12}H_8ON_3Br = C_6H_3Br<\overset{N}{\underset{NO}{|}}>N.C_6H_5$. Schmelzpunkt: 124° (Willgerodt, *J. pr.* [2] **55**, 392).

N-Dinitrophenylaznitroso-Dinitrobenzol *s. Hptw. Bd. IV, S. 1144, Z. 26 v. u.*

N-o-Tolylaznitroso-p-Nitrobenzol $C_{13}H_{10}O_3N_4 = O_2N.C_6H_3<{N \atop NO}>N.C_6H_4.CH_3$.
Schmelzp.: 152° (vgl. W., *J. pr.* [2] **55**, 394).

N-o-Tolylaznitroso-Dinitrobenzol $C_{13}H_9O_5N_5 = (O_2N)_2C_6H_2<{N \atop NO}>N.C_6H_4.CH_3$.
Schmelzp.: 194° (vgl. W., *J. pr.* [2] **55**, 394).

N-p-Tolylaznitroso-p-Nitrobenzol $C_{13}H_{10}O_3N_4 = O_2N.C_6H_3<{N \atop NO}>N.C_6H_4.CH_3$.
Schmelzp.: 181° (vgl. W., *J. pr.* [2] **55**, 393).

N-p-Tolylaznitroso-Dinitrobenzol $C_{13}H_9O_5N_5 = (O_2N)_2C_6H_2<{N \atop NO}>N.C_6H_4.CH_3$.
Schmelzp.: 222° (vgl. W., *J. pr.* [2] **55**, 394).

N-a-m-Xylylaznitroso-Nitrobenzol $C_{14}H_{12}O_3N_4 = O_2N.C_6H_3<{N \atop NO}>N.C_6H_3(CH_3)_2$.
B. Aus o-p-Dinitrophenyl-a-m-Xylylhydrazin (S. 544) in siedendem Eisessig (W., KLEIN, *J. pr.* [2] **60**, 109; vgl. W., *J. pr.* [2] **55**, 394). — Gelbe Blätter aus Eisessig. Zersetzt sich gegen 158°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Mitteln.

N-a-m-Xylylaznitroso-Dinitrobenzol $C_{14}H_{11}O_5N_5$ =
B. Aus Pikryl-a-m-Xylylhydrazin (S. 544) durch siedenden Eisessig (W., K., *J. pr.* [2] **60**, 104; W., *J. pr.* [2] **55**, 394). — Goldgelbe Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 192°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Mitteln. Geht durch siedenden Alkohol oder besser KJ in siedendem Eisessig über in N-a-m-Xylylpseudoaziminodinitrobenzol (S. 789). Durch längeres Kochen mit KJ und Eisessig entsteht die Verbindung $C_{14}H_{11}O_3N_5$ (s. u.).

Verbindung $C_{14}H_{11}O_3N_5$. *B.* Aus a-m-Xylylaznitrosodinitrobenzol (s. o.) durch längeres Kochen mit KJ und Eisessig (W., K., *J. pr.* [2] **60**, 107; vgl. W., *J. pr.* [2] **55**, 395). — Braune Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 116°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Mitteln.

3,5-Dichlor-4-Oxy-Aziminobenzol, Aziminodichlorphenol $C_6H_3ON_3Cl_2$ =
B. (Neben Aziminotrichlorphenol, s. u.) bei der Reduction des Tetrachlorketoaziminodihydrobenzols (s. u.) mit Zinnchlorür (ZINCKE, *A.* **311**, 299). — Farblose Nadeln (aus 50%iger Essigsäure oder verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 212° (Zersetzung, vorher Sintern). Fast unlöslich in Wasser, Aether und Benzol.

3,5,6-Trichlor-4-Oxy-Aziminobenzol, Aziminotrichlorphenol $C_6H_2ON_3Cl_3 = HO.C_6Cl_3:N_3H$. *B.* (Neben Aziminodichlorphenol, s. o.) bei der Reduction des Tetrachlorketoaziminodihydrobenzols (s. u.) mittels salzsaurer Zinnchlorürlösung (Z., *A.* **311**, 298). — Farblose Nädelchen (aus 50%iger Essigsäure oder verdünntem Alkohol), 1 Mol. H_2O enthaltend. Schmelzp.: 260°. Fast unlöslich in Wasser, Aether und Benzol. Wird durch Salpetersäure (D: 1,4) zum Aziminodichlor-o-chinon (S. 791) oxydirt. Chlorkalk spaltet unter Bildung von 4-Trichloraceto-1,2,3-Triazolcarbonsäure(5) (S. 767—768).

Diacetylderivat $C_{10}H_6O_3N_3Cl_3 = C_6ON_3Cl_3(C_2H_3O)_2$. *B.* Aus Aziminotrichlorphenol (s. o.) beim Erhitzen mit Acetanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (Z., *A.* **311**, 299). — Graue Kryställchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: oberhalb 300°. Sehr wenig löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

3,5,5,6-Tetrachlor-4-Keto-Azimino-4,5-Dihydrobenzol $C_6HON_3Cl_4$ =
B. Durch Einwirkung von Chlor auf Aminoaziminobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1258, Z. 9 v. o.) oder dessen Zinndoppelsalz bei Gegenwart von Eisessig und HCl (Z., *A.* **311**, 294). In reinem Zustande durch Einwirkung von Chlor auf Aziminotrichlorphenol (s. o.) (Z.). — Gelbliche Tafeln (aus Benzol, benzolhaltig). Schmelzp.: 171° (oberhalb 140° Schwärzung). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausser in Benzin. Geht beim Stehen an feuchter Luft, sowie beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,4) und anhaltendem Erhitzen mit Wasser theilweise in Aziminodichlor-o-chinon (S. 791) über. $SnCl_2$ reducirt zum Aziminotrichlorphenol. Giebt beim Kochen mit Anilin in alkoholischer Lösung ein Anilid

als rothen Niederschlag, beim Kochen mit Wasser unter Salzsäureabspaltung 5,5,6-Trichlor-3 Oxy-4-Keto-Azimino-4,5-Dihydrobenzol (S. 792).

N-Phenylaziminodichlorphenol $C_{12}H_7ON_3Cl_2 = C_6HCl_2(OH):N_3.C_6H_5$. *B.* Durch Reduction von Phenylaziminopentachlorketotetrahydrobenzol (s. u.) mit Zinnchlorür, neben Phenylaziminotrichlorphenol (s. u.) (ZINCKE, *A.* **313**, 270). — Prismatische Nadeln. Schmelzpunkt: 177—178°. Schwer löslich in Aether und Benzol, leichter in Alkohol und Eisessig.

N-Phenylaziminotrichlorphenol $C_{12}H_6ON_3Cl_3$ =

Cl / HO· ·N / >N / Cl ·N.C_6H_5 / Cl

B. Durch Reduction von Phenylaziminotetrachlorketodihydrobenzol (s. u.) (Z., *A.* **313**, 272). — Gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzpunkt: 227° (Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Benzol. Wird von Chlor in das Tetrachlorketoderivat zurückverwandelt. Conc. Salpetersäure erzeugt Phenylaziminodichlor-o-chinon (S. 792), Chlorkalk erzeugt N-Phenylpyrrodiazoldicarbonsäure (S. 767).

Acetylderivat $C_{14}H_8O_2N_3Cl_3 = C_6Cl_3(OC_2H_3O):N_3.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 128° (Z.).

N-Phenylaziminotetrachlorketodihydrobenzol $C_{12}H_5ON_3Cl_4$ =

Cl / O ·N / >N / Cl_2 ·N.C_6H_5 / Cl

B. Aus Phenylaziminopentachlorketotetrahydrobenzol (s. u.) durch Erhitzen auf 160° oder Aufkochen mit Kaliumacetlösung, oder aus Phenylaziminotrichlorphenol (s. o.) durch Chloriren (Z., *A.* **313**, 268). — Monokline Prismen. Schmelzp.: 173—174°. Schwer löslich in Benzin, sonst leicht löslich. Macht Jod aus KJ frei. Wird von Zinnchlorür zu Phenylaziminotrichlorphenol reducirt. Chlorkalk erzeugt N-Phenylpyrrodiazoldicarbonsäure (S. 767). Conc. Salpetersäure oxydirt zu Phenylaziminodichlor-o-chinon (S. 792).

N-Phenylaziminopentachlorketotetrahydrobenzol $C_{12}H_6ON_3Cl_5$ =

Cl_2 / O ·N / >N / Cl_2 ·N.C_6H_5 / HCl

B. Beim Einleiten von Chlor in die Eisessiglösung des Phenylaziminoaminobenzols (Hptw. Bd. IV, S. 1259, Z. 20 v. u.) (Z., *A.* **313**, 266). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 128—129°. Schwer löslich in Benzin, sonst leicht löslich in organischen Mitteln. Macht Jod aus KJ frei. Liefert beim Erhitzen unter HCl-Abspaltung das Phenylaziminotetrachlorketodihydrobenzol (s. o.). Bei der Reduction entsteht Phenylazimino-dichlor- und trichlor-Phenol (s. o.). Durch Natronlauge oder durch Chlorkalk wird eine Säure $C_{12}H_7O_3N_3Cl_4$ (s. S. 783 sub Nr. 4) gebildet.

5,6-Dichlor-3,4-Dioxy-Aziminobenzol, Aziminodichlorbrenzkatechin $C_6H_3O_2N_3Cl_2$ =

OH / HO· ·N / N / Cl ·NH / Cl

B. Durch Reduction sowohl des Aziminodichlor-o-chinons (s. u.) als auch des 5,5,6-Trichlor-3-Oxy-4-Keto-Azimino-4,5-Dihydrobenzols (S. 792) mit Zinnchlorür (ZINCKE, *A.* **311**, 303). — Nädelchen (aus Aceton + Benzol) oder aus Eisessig weisse, mit 2 Mol. $C_2H_4O_2$ krystallisirende Prismen. Zersetzt sich oberhalb 260°. Sehr wenig löslich in Aether und Benzol, leichter in Alkohol, Eisessig und Aceton. Alkalien lösen unter theilweiser Zersetzung. Wird durch Oxydationsmittel wieder in Aziminodichlor-o-Chinon umgewandelt.

Triacetylderivat $C_{12}H_9O_5N_3Cl_2 = C_6O_2N_3Cl_2(C_2H_3O)_3$. Farblose Nadeln (aus Alkohol, Eisessig oder Benzol). Schmelzp.: 203° (Z., *A.* **311**, 304).

5,6-Dichlor-3,4-Diketo-Azimino-3,4-Dihydrobenzol, Aziminodichlor-o-chinon $C_6HO_2N_3Cl_2$ =

O / O: ·N / N / Cl ·NH / Cl

B. Aus 3,5,5,6-Tetrachlor-4-Keto-Azimino-4,5-Dihydrobenzol (S. 790) beim Erhitzen mit Wasser oder HNO_3 sowie aus dem Trichloroxyketo-Aziminodihydrobenzol (S. 791) beim Erhitzen für sich oder mit HNO_3 bezw. H_2SO_4, am besten beim Erhitzen von Aziminotrichlorphenol (S. 790) mit Eisessig und wenig conc. Salpetersäure (D: 1,4) (Z., *A.* **311**, 300). — Rothe hexagonale Nadeln (aus Eisessig und wenig HNO_3). Verpufft oberhalb 260°. Sehr wenig löslich in Benzol, leicht in Methyl- und Aethyl-Alkohol, warmem Wasser und verdünnter Salzsäure. Sodalösung löst in der Kälte mit rother Farbe und ohne Veränderung, beim Erwärmen tritt Zersetzung ein. Geht durch Reduction in Aziminodichlorbrenzkatechin (s. o.) über. Natronlauge sprengt ebenso wie Chlorkalklösung den Benzolring; im ersten Falle entsteht 5-Dichlorovinyl-4-Aethylonsäure-1,2,3-Triazol (S. 783), im anderen Falle die 4-Trichloraceto-1,2,3-Triazolcarbonsäure(5) (S. 767). Durch Einwirkung von o-Phenylendiamin entsteht ein Azin. Durch Einwirkung von Anilin entsteht Aziminochloroxychinon-Monanil (S. 793).

Hydrat des 5,5,6-Trichlor-3-Oxy-4-Keto-Azimino-4,5-Dihydrobenzols $C_6H_4O_3N_3Cl_3$ = *B.* Aus 3,5,5,6-Tetrachlor-4-Keto-Azimino-4,5-Dihydrobenzol (S. 790) bei zweimaligem Aufkochen mit dem gleichen Volumen Wasser (Z., *A.* **311**, 296). — Farblose Tafeln (aus wasserfreiem Aether + Benzol). Verpufft oberhalb 260° (sintert bei 100° und färbt sich bei höherer Temperatur roth). Leicht löslich in Wasser, Aether, Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Chloroform und Benzol. Geht beim Erhitzen auf 130—150°, sowie beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,4), conc. Schwefelsäure und Acetylchlorid (auf 100°) in das Aziminodichlor-o-Chinon (S. 791) über. Macht aus KJ-Lösung Jod frei. Wird durch Zinnchlorür zum Aziminodichlorbrenzkatechin (S. 791) reducirt und durch NaOH in eine Oxysäure $C_6H_2O_4N_3Cl_3$ (S. 784) übergeführt.

N-Phenylaziminomonochlorbrenzkatechin $C_{12}H_8O_2N_3Cl$ = *B.* Aus Phenylaziminodichlor-o-chinon (s. u.) beim Kochen mit $SnCl_2$ + Salzsäure in Eisessiglösung (Zincke, *A.* **313**, 278). — Nadeln. Schmelzp.: 214—215°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Aether und Benzol. Conc. Salpetersäure oxydirt zu Phenylaziminomonochlor-o-Chinon (s. u.).

N-Phenylaziminomonochlor-o-chinon $C_{12}H_6O_2N_3Cl$ = Formel I. *B.* Aus Phenylaziminomonochlorbrenzkatechin (s. o.) und conc. Salpetersäure (Z., *A.* **313**, 279). — Goldgelbe Blättchen aus Eisessig.

Formel I. Formel II.

N-Phenylaziminodichlorbrenzkatechin $C_{12}H_7O_2N_3Cl_2$ = Formel II. *B.* Durch Reduction von Phenylaziminodichlor-o-chinon (s. u.) mit $SnCl_2$ + HCl (Z., *A.* **313**, 277). — Nadeln. Schmelzp.: 217° (Zersetzung). Löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig löslich in Aether und Benzol. Chlor, sowie Salpetersäure liefern das Chinon zurück. Chlorkalk erzeugt N-Phenylpyrrodiazoldicarbonsäure (S. 767).

Diacetylverbindung $C_{16}H_{11}O_4N_3Cl_2 = C_6Cl_2(O.C_2H_3O)_2:N_3.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 187° (Z.).

N-Phenylaziminodichlor-o-chinon $C_{12}H_5O_2N_3Cl_2$ = *B.* Beim Erhitzen von Phenylaziminotrichlorphenol (S. 791) mit conc. Salpetersäure in Eisessiglösung (Z., *A.* **313**, 274). — Röthlichgelbe Blättchen. Schmelzp.: 210° (Zersetzung). Leicht löslich in Eisessig und Benzol. Chlorkalk erzeugt N-Phenylpyrrodiazoldicarbonsäure (S. 767).

5-Chlor-4-Oxy-3,6-Diketo-Azimino-3,6-Dihydrobenzol, Aziminomonochloroxy-p-chinon $C_6H_2O_3N_3Cl$ = *B.* Man erwärmt 1 Thl. Aziminochloroxy-p-chinon-Monanil (S. 793) mit 5 Thln. absolutem Alkohol und 1 Thl. conc. Salzsäure im Wasserbade, bis Lösung erfolgt ist; die Lösung dampft man ab und nimmt den Rückstand mit heissem Wasser auf; aus der wässerigen Lösung scheidet sich das Aziminomonochloroxy-p-Chinon alsbald ab (Zincke, *A.* **311**, 305). — Gelbe Rhomboëder (aus Eisessig, mit Eisessig krystallisirend). Verpufft bei 230—231°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, sehr wenig in Aether und Benzol. Wasser sowie wasserhaltige Lösungsmittel lösen mit tiefrother Farbe, die auf Zusatz von Mineralsäuren in Hellgelb umschlägt. Wird durch Salpetersäure (D: 1.4) zu Aziminotetraketotetrahydrobenzol (S. 793) oxydirt. Lässt sich durch Natriumamalgam nicht in die chlorfreie Verbindung überführen. Durch Einwirkung von Chlorkalk oder Chlor in alkalischer (Na_2CO_3)-Lösung entsteht 4-Trichloraceto-1,2,3-Triazolcarbonsäure(5) (S. 767—768). — $Na_2C_6O_3N_3Cl + 2H_2O$. Tief violett bis rothbraun gefärbte, in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln. — Anilinverbindungen. Erhitzt man Aziminomonochloroxy-p-chinon in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Anilin, so scheidet sich die Verbindung $C_{12}H_9O_2N_4Cl.C_6H_5.NH_2$ (rothbraune Nädelchen) beim Erkalten aus; beim Lösen in conc. Salzsäure geht sie in das Chlorhydrat $C_{12}H_9O_2N_4Cl.HCl$ (goldgelbe Prismen; schmilzt bei 179° unter Zersetzung) über (Z., *A.* **311**, 307).

6-Anil, Aziminochloroxy-p-chinon-Monanil $C_{12}H_7O_2N_4Cl$ = *B.* Aus Aziminodichlor-o-chinon (S. 791) und Anilin beim Erhitzen in alkoholischer Lösung (Z., *A.* **311**, 302). — Dunkelrother voluminöser Körper. Schmelzp.: über 300°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht in Alkali- und Alkalicarbonat-Lösungen, aus denen die Verbindung durch HCl unverändert gefällt wird. Wird durch Salzsäure in der Wärme in das Chlorhydrat des Anilinsalzes vom Aziminomonochloroxy-p-Chinon (S. 792) umgewandelt.

N-Phenylaziminomonochloroxy-p-chinon $C_{12}H_6O_3N_3Cl$ = *B.* Beim Erwärmen von Phenylaziminodichlor-o-chinon (S. 792) mit 10%iger Sodalösung (ZINCKE, *A.* **313**, 279). — Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 223° (Zersetzung). Löslich in heissem Wasser mit fuchsinrother Farbe, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Aether. Conc. Salpetersäure erzeugt Phenylaziminotetraketotetrahydrobenzol (S. 794), Chlorkalk erzeugt N-Phenylpyrrodiazoldicarbonsäure (S. 767). — Natriumsalz. Violett- bis rothbraune Nadeln. — Anilinverbindung $C_6ClO_2(OH.NH_2.C_6H_5):N_3.C_6H_5$. Braunrothes Pulver, bisweilen in Nadeln erhalten. Schmelzp.: gegen 180° (Zersetzung).

Acetylverbindung $C_{14}H_8O_4N_3Cl = C_6ClO_2(OC_2H_3O):N_3.C_6H_5$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 135—136° (Z., *A.* **313**, 281).

N-Phenylaziminochloroxychinonanil $C_{18}H_{11}O_2N_4Cl$ = — Anilinverbindung $C_{18}H_{11}O_2N_4Cl + C_6H_5.NH_2$. *B.* Beim Zufügen von Anilin zur siedenden alkoholischen Lösung von Phenylaziminodichlor-o-chinon (S. 792) (Z., *A.* **313**, 275). — Rothbraun. Verliert schon unter 100° Anilin und zersetzt sich beim Schmelzen (zwischen 130 und 140°) völlig.

Hydrat des N-Phenylaziminodichlortriketotetrahydrobenzols $C_{12}H_7O_4N_3Cl_2$ = *B.* Man übergiesst Phenylaziminomonochloroxy-p-chinon (s. o.) mit Eisessig und leitet Chlor ein (Z., *A.* **313**, 286). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 150—151° (Zersetzung). Leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol. Chlorkalk erzeugt N-Phenylpyrrodiazoldicarbonsäure (S. 767). Soda erzeugt 1-Phenyl-5-Dichloracetotriazolylglyoxylsäure(4) (S. 768).

4,5-Dioxy-3,6-Diketo-Azimino-3,6-Dihydrobenzol, Aziminodioxy-p-chinon $C_6H_3O_4N_3$ = *B.* Man fällt die unter Luftabschluss bereitete Lösung von Aziminotetraketotetrahydrobenzol (s. u.) in 10%iger Sodalösung vorsichtig mittels HCl (ZINCKE, *A.* **311**, 312). — Ziegelrothes Krystallpulver (aus Eisessig oder Methylalkohol und wenig HCl, 1 Mol. H_2O enthaltend), das beim Erhitzen auf 260° noch nicht schmilzt, bei weiterem Erhitzen sich jedoch sehr heftig zersetzt. Schwer löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln, sehr leicht in Methylalkohol. Oxydationsmittel wie verdünnte Salpetersäure, Chlor u. s. w. führen es glatt in Aziminotetraketotetrahydrobenzol über.

Aziminotetraketotetrahydrobenzol $C_6HO_4N_3$ = *B.* Durch Einwirkung von Salpetersäure (D: 1,4) auf eine Eisessig-Lösung des Aziminomonochloroxy-p-chinons (S. 793) in der Kälte (Z., *A.* **311**, 310). — Nadeln (aus Eisessig und verdünnter Salpetersäure), die 2 Mol. H_2O enthalten, bezw. wasserfreie Blättchen (aus Alkohol); erstere färben sich oberhalb 130° dunkel, decrepitiren bei 160° und verpuffen bei 190°, letztere decrepitiren nicht und zersetzen sich über 160° allmählich. Sehr wenig löslich in Eisessig, Benzol und Aether, leicht in conc. Salzsäure, Wasser und Salpetersäure. Alkali und Alkalicarbonat lösen mit tiefblauer Farbe, die bei längerem Stehen an der Luft verschwindet; auf Zusatz von conc. Salzsäure zur blauen Lösung fällt Aziminodioxy-p-chinon (s. o.) aus. Kochen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure verändern das Tetraketon nicht, ebensowenig Chlor. Mit o-Phenylendiamin entsteht ein Diazin (Spl. zu Bd. IV, S. 1333).

N-Phenylaziminodioxy-p-Chinon $C_{12}H_7O_4N_3$ = *B* Bei der Einwirkung kalter 10%iger Sodalösung auf Phenylaziminotetraketotetrahydrobenzol (S. 794) (ZINCKE, *A.* **313**, 284). — Rothe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: gegen 254° (unter Zersetzung). Löslich in

Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Aether und Benzol. Wird von Oxydationsmitteln in die Tetraketoverbindung zurückverwandelt. — Natriumsalz. Dunkelblau. Schwer löslich in kaltem, löslich in heissem Wasser. Dissociirt beim Stehen der Lösung.

N-Phenylaziminotetraketotetrahydrobenzol $C_{12}H_5O_4N_3 + 2H_2O$ = $O{:}C_6(O)_2(O)\langle N_2 > N.C_6H_5\rangle + 2H_2O$. *B.* Beim Aufkochen von Phenylaziminomonochloroxy-p-chinon (S. 793) mit conc. Salpetersäure (Z., *A.* **313**, 282) — Nadeln (aus heisser Salpetersäure), die sich am Licht gelb färben. Schmelzp.: 175° (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem Wasser, ziemlich löslich in Eisessig, Alkohol, Chloroform und Aceton, sehr wenig in Aether und Benzol.

Oxaziminobenzol $C_6H_5ON_3$ = $C_6H_4\langle N.O / N.NH \rangle$. *Als* **Derivate** *dieser Verbindung sind die früher als* **Nitrosoazoxykörper** *aufgefassten Verbindungen Hptw. Bd. IV, S. 1337, Z. 9—13 v. o. und Spl. dazu zu betrachten. Vgl. Willgerodt, J. pr.* [2] **55**, 394.

Oxaznitrosobenzol $C_6H_5O_2N_3$ = $C_6H_4\langle N.O / N(:O).NH \rangle$. *Als* **Derivate** *dieser Verbindung sind die früher als* **Nitrosoazoxykörper** *aufgefassten Verbindungen Hptw. Bd. IV, S. 1336, Z. 6 v. u. bis S. 1337, Z. 3 v. o. und S. 1337, Z. 14—15 v. o. und Spl. dazu zu betrachten. Vgl. W., J. pr.* [2] **55**, 395.

Verbindung $C_6H_5N_3S$ = $HC<^{N——C.S}_{N:CH.C.N}>C.CH_3$. **μ-Methyl-β-Oxythiazol-α-Carbonsäureureïd** $CO<^{NH——C.S}_{NH.CO.C.N}>C.CH_3$ *und sein* **Acetylderivat** *s. Hptw. Bd. IV, S. 542 und Spl. Bd. IV, S. 352.*

2. *Basen $C_7H_7N_3$ (*S. 1145—1149*).

1) ****3, 4-Aziminotoluol*** $H_3C—C_6H_3\langle{-NH \atop N}\rangle N$ = $H_3C—C_6H_3\langle{-N \atop HN}\rangle N$ = $H_3C—C_6H_3\langle{-N \atop N}\rangle NH$ (*S. 1146—1147*). **N (4)-Methyl-5-Nitro-Aziminotoluol** $C_8H_8O_2N_4$ = $H_3C—C_6H_2(NO_2)\langle{-N(CH_3) \atop N}\rangle N$. *B.* Aus 3-Amino-4-Methylamino-5-Nitrotoluol (S. 405) durch $NaNO_2$ in verdünnter Salpetersäure bei 20—22° (Pinnow, *J. pr.* [2] **63**, 360). — Bräunliche Nadeln aus Essigester. Schmelzp.: 174,5—175,5°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Liefert mit Zinn und Salzsäure hauptsächlich Methylaziminochlortoluidin (Spl. zu Bd. IV, S. 1261); das chlorfreie Methylaziminotoluidin (Spl. zu Bd. IV, S. 1261) entsteht nebenher, wenn man in Gegenwart von Graphit reducirt, oder ausschliesslich durch Zinkstaub und Eisessig.

N-p-Oxyphenyl-Pseudoaziminotoluol $C_{13}H_{11}ON_3$ = $C_7H_6<{N \atop N}>N.C_6H_4(OH)$. *B.* Durch Reduction des N-p-Oxyphenyltoluylenaziminoxyds (s. u.) mit Zinkstaub und Natronlauge (Rosenstiehl, Suais, *C. r.* **134**, 607) — Schmelzp.: 217—218°.

Methyläther $C_{14}H_{13}ON_3$ = $C_7H_6N_3.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Durch Methyliren von N-Oxyphenylpseudoaziminotoluol (s. o.) (R., S., *C. r.* **134**, 607). — Schmelzp.: 102—103°.

N-p-Oxyphenyltoluylenaziminoxyd $C_{13}H_{11}O_2N_3$ = $C_7H_6<{N \atop N(:O)}>N.C_6H_4(OH)$. *B.* Durch Reduction des 4-Methyl-2-Nitro-4'-Oxyazobenzols (Spl. zu Bd. IV, S. 1414) mit Glucose oder Natriumsulfid (R., S., *C. r.* **134**, 606). — Schmelzp.: 240—241°.

Methyläther $C_{14}H_{13}O_2N_3$ = $C_7H_6ON_3.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Durch Methyliren des N-p-Oxyphenyltoluylenaziminoxyds (s. o.) (R., S., *C. r.* **134**, 606). — Schmelzp.: 162—163°.

N(3)-p-Tolyl-Aziminotoluol $C_{14}H_{13}N_3 = CH_3.C_6H_3N_3.C_6H_4.CH_3$. Schmelzp.: 95°. Liefert bei der Destillation 3,7-Dimethylcarbazol (S. 237) (ULLMANN, *B.* **31**, 1697).

N(3)-Oxy-Aziminotoluol, Toluolazimidol $C_7H_7ON_3$ = *B.* Durch Einwirkung von Alkali auf 3 Nitro-p-Tolylhydrazin (S. 532) (ZINCKE, SCHWARZ, *A.* **311**, 340). — Weisse Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 176° (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Benzol, Aether und Chloroform. — Die Salze der Alkalien sind leicht löslich, die der Erdalkalien schwer löslich in Wasser. — Bleisalz. Krystallinisch. Löslich in heissem Wasser. — Silbersalz. Amorph.

2) * ***Diazotoluolimide*** $CH_3.C_6H_4.N<\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}$ (*S. 1147*). ***Nitrodiazotoluolimide*** $C_7H_6O_2N_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).N_3$ (*S. 1147*). b) *5-Nitro-2-Azoderivat $H_3C\cdot C_6H_3(N_3)(NO_2)$ (*S. 1147*). Schmelzp.: 69° (DROST, *A.* **313**, 309).

d) 3-Nitro-2-Azoderivat. *B.* Das Diazoperbromid aus 3-Nitro-o-Toluidin (Spl. Bd. II, S. 246) wird mit Ammoniak zersetzt (ZINCKE, SCHWARZ, *A.* **307**, 44). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 50°. Leicht löslich in allen Solventien.

e) 3-Nitro-4-Azoderivat. *B.* 3-Nitro-p-Tolylhydrazin (S. 532) wird mit salpetriger Säure behandelt (Z., SCH., *A.* **307**, 41). — Nadeln oder Tafeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 35°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. Liefert beim Nitriren eine bei 97° schmelzende Dinitroverbindung (s. u.); daneben entsteht eine bei 146° schmelzende Verbindung $C_7H_7O_5N_3$ (s. u.) (DROST, *A.* **313**, 306).

Verbindung $C_7H_7O_5N_3$ = $H_3C\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH.OH$? *B.* Entsteht neben 3,5-Dinitro-4-Diazotoluolimid beim Behandeln von 3-Nitro-4-Diazotoluolimid (s. o.) mit Salpetersäure (D: 1,52) (D., *A.* **313**, 315). — Wasserklare Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 146° (unter Zersetzung). Reducirt ammoniakalische Silberlösung.

Dinitrodiazotoluolimid $C_7H_5O_4N_5$. a) 3,5-Dinitro-2-Azoderivat: $H_3C\cdot C_6H_2(N_3)(NO_2)_2$ *B.* Durch Nitriren von 5-Nitro-2-Diazotoluolimid (s. o.) (D., *A.* **313**, 309). — Hellgelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 61°. Liefert beim Erwärmen auf 100° 2,3-Dinitroso-5-Nitrotoluol (Spl. Bd. II, S. 59). Beim Eintragen in conc. Schwefelsäure entsteht ein Dinitroaminokresol.

b) 3,5(?)-Dinitro-4-Azoderivat. *B.* Aus 3-Nitro-4-Diazotoluolimid (s. o.) und Salpetersäure (D: 1,52) (D., *A.* **313**, 307). — Fast weisse Nadeln. Schmelzp.: 97°. Liefert beim Erhitzen auf 100—110° das bei 145° schmelzende Dinitrosonitrotoluol (Spl. Bd. II, S. 59). Beim Eintragen in conc. Schwefelsäure entsteht ein bei 172° schmelzendes Dinitroaminokresol (Spl. Bd. II, S. 439, Z. 1 v. o.).

c) **2-x-Dinitro-4-Azoderivat.** *B.* Aus 2-Nitro-4-Diazotoluolimid (Hptw. Bd. IV, S. 1147) und Salpetersäure (D: 1,51) (D., *A.* **313**, 305). — Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 103° (unter Zersetzung). Liefert beim Erhitzen im Kochsalzbade das bei 164° schmelzende Dinitrosonitrotoluol (Spl. Bd. II, S. 59).

3) * ***Bz-Aminoindazol:*** $H_2N\cdot C_6H_3<\overset{CH}{\underset{N}{}}>NH$ (*S. 1147*). N-o,p-Dinitrophenylaminoindazol $C_{13}H_9O_4N_5 = (O_2N)_2C_6H_3.NH.C_6H_3<\overset{CH}{\underset{N}{\vdots}}>NH$. *B.* Aus Aminoindazol (Hptw. Bd. IV, S. 1147) und 4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol (Spl. Bd. II, S. 50) in Gegenwart von Natriumacetat (CASSELLA & Co., D.R.P. 117820; *C.* **1901** I, 488). — Rothbraune Krystalle. Schmelzp.: 261°. Durch Erhitzen mit Schwefel + Schwefelalkali entsteht ein olivgrün färbender Schwefelfarbstoff (C. & Co., D.R.P. 118079; *C.* **1901** I, 551). Durch Nitriren entsteht ein Polynitrokörper (schwer löslich in Alkohol, löslich in Sodalösung mit rother Farbe), der mit Schwefelnatrium einen gelbbraunen Schwefelfarbstoff liefert.

4) * ***1,2-Methenyl-1,2,4-Triaminobenzol, 5-Aminobenzimidazol*** $H_2N.C_6H_3<\overset{NH}{\underset{N}{}}>CH$ (*S. 1147*). **5-Aminobenzimidazolon** $H_2N.C_6H_3<\overset{NH}{\underset{NH}{}}>CO$ *siehe* **Amino-Phenylenharnstoff**, *Hptw. Bd. IV, S. 1123, Z. 12 v. o.*

5) ***Phendihydrotriazin** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N{=}N}{CH_2.NH}$ (*S. 1148—1149*).

S. 1148, Z. 5 v. u. statt „150°" lies „139°".

Acetylderivat $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N{=}N}{CH_2.N.CO.CH_3}$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 629—630.*

Benzoylderivat $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N{=}N}{CH_2.N.CO.C_6H_5}$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 631.*

6) *Die im Hptw. Bd. IV, S. 1149, Z. 10 v. u. als* **N-Dihydro-?-Phentriazin** *aufgeführte Base ist als* **o-Cyanphenylhydrazin** *erkannt* (Gabriel, *B.* **36** ...), *daher hier — nebst ihrem* „**Diacetylderivat**" *und* „**Dibenzoylderivat**" — *zu streichen.*

7) ***Benzylazid*** $C_6H_5.CH_2.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}$. *B.* Durch Erwärmen von N-Nitrosobenzylhydrazin (S. 539) mit verdünnter Schwefelsäure (Curtius, *B.* **33**, 2562; Wohl, Oesterlin, *B.* **33**, 2741; C., Darapsky, *J. pr.* [2] **63**, 4??). Aus Stickstoffsilber und Benzyljodid (Spl. Bd. II, S. 37) in kaltem Aether (C., D.). — Leicht bewegliches Oel. Riecht wie Benzylchlorid. Kp_{11}: 74° (corr.; Kp_{760}: ca. ?° C.); Kp_{13}: 108° (W., O.). Verpufft beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck. Mischbar mit Alkohol und Aether. Unlöslich in Wasser. Mit Aetherdämpfen flüchtig. Wird beim Kochen mit Wasser, Alkohol und alkoholischem Kali, sowie mit wässeriger Bleinitratlösung nicht angegriffen. Reagirt mit conc. Schwefelsäure explosionsartig. Verdünnte siedende Schwefelsäure liefert, unter Abspaltung von 1 Mol. Stickstoff Benzaldehyd, Formaldehyd, Ammoniak, Anilin, Benzylamin und eine gelbe amorphe Base (Condensationsproduct von Anilin mit Formaldehyd). Conc. Salzsäure bildet bei längerem Kochen dieselben Producte.

8) ***Iz-3-Aminoindazol*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH_2)}{N}>NH$. *B.* Aus o-Toluolazoindazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1490) durch alkoholisches Schwefelammonium bei 100° (neben o-Toluidin) (Bamberger, v. Goldberger, *A.* **305**, 344). — Blättchen aus Wasser. Monokline (Gubenmann, *A.* **305**, 346) Prismen (aus Aether + Benzol). Schmelzp.: 153,5—154,5°. Ziemlich löslich in heissem Wasser, leicht in organischen Mitteln, ausser Ligroin. Gegen Säuren sehr beständig. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, Kaliumsupersulfat oder Wasserstoffsuperoxyd Benzazimid (Hptw. Bd. IV, S. 1553), bei der Oxydation mit Ferricyankalium oder Luft in alkalischer Lösung einen bronceglänzenden basischen diazotirbaren Farbstoff (Schmelzp.: 234—235°) mit intensiv metallisch grünem Reflex (B., v. G., *B.* **31**, 2636, 2639). Natrium in Alkohol spaltet in Indazol (S. 579) und Ammoniak. Durch Diazotiren bei Gegenwart bestimmter Säuremengen entsteht ein freies Diazohydroxyd. — Chlorhydrat. Nadeln. — $(C_7H_7N_3)_2H_2SO_4$. Nadeln aus Wasser. Schmelzpunkt: 223—224°.

Diacetylderivat $C_{11}H_{11}O_2N_3 = C_7H_4N(N.CO.CH_3).NH.CO.CH_3$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 177—178°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (B., v. G., *A.* **305**, 349).

Dibenzoylderivat $C_{21}H_{15}O_2N_3 = C_7H_4N(N.CO.C_6H_5).NH.CO.C_6H_5$. Weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 182°. Leicht löslich in organischen Mitteln, ausser Ligroin (B., v. G., *A.* **305**, 349).

p-Nitrobenzyliden-Iz-3-Aminoindazol $C_{14}H_{10}O_2N_4 = N_2C_7H_5.N:CH.C_6H_4.NO_2$. Eigelbe Nadeln aus Ligroin. Schmelzp.: 232—234° (Bamberger, v. Goldberger, *A.* **305**, 350).

9) ***3,4(?)-Dihydrocopazolin:*** *B.* Durch Reduction von 4-Chlorcopazolin (S. 805) mit rauchender Jodwasserstoffsäure + PH_4J bei —10° (Gabriel, Colman, *B.* **35**, 2835). — Krystallpulver (aus wenig Aceton). Schmelzp.: 144—145°. Sehr leicht löslich in Wasser mit stark alkalischer Reaction. — $C_7H_7N_3.H_2PtCl_6$. Orangegelbe, salmiakähnliche, wasserhaltige Kryställchen. — $C_7H_7N_3.2HAuCl_4$. Goldgelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $C_7H_7N_3.2HJ$. Citronengelbe Nadeln. Färbt sich bei 260—280° dunkel.

3. *Basen $C_8H_9N_3$ (*S. 1149—1151*).

2) ****1,2-Aethenyl-1,2,4-Triaminobenzol*** $NH_2.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N}>C.CH_3$ (*S. 1149—1150*). Verwendung für Azofarbstoffe: Nietzki, D.R.P. 100880; *C.* **1899** I, 912.

5) *Die im Hptw. Bd. IV, S. 1150, Z. 8 v. u. als* ***Base** $C_8H_9N_3$ *aufgeführte Verbindung ist als* **Nitril der 2,4-Dimethyl-6-Aminopyridincarbonsäure(3)** (S. 563) *erkannt worden* (MOIR, *Soc.* **81**, 111) *und daher hier zu streichen.*

***Verbindung** $C_8H_8ON_2$ (*S. 1151, Z. 1 v. o.*) *ist als* **3-Cyanpseudolutidostyril** (S. 114) *erkannt worden* (MOIR, *Soc.* **81**, 111) *und daher hier zu streichen.*

6) ****Dihydrotolutriazin, 7-Methyl-Dihydro-Phentriazin*** (*S. 1151*) s. Formel I.

Formel I. $H_3C \cdot C_6H_3 \langle N{=}CH,\ NH{-}NH \rangle$ (N, CH, NH, NH)

Formel II. $H_3C \cdot C_6H_3 \langle NH{-}CO,\ NH{-}N.C_6H_4.CH_3 \rangle$

2-p-Tolyl-3-Oxydihydrotolutriazin, 2-p-Tolyl-3-Ketotetrahydrotolutriazin $C_{15}H_{15}ON_3$ = Formel II. *B.* Durch Reduction von p-Tolyl-Toluketodihydro-α-triazin (S. 808) mit Zinkstaub oder Zinn in alkoholisch-salzsaurer Lösung (BUSCH, HARTMANN, *B.* **32**, 2968). — Blättchen oder Tafeln aus Alkohol. Nadeln aus Benzol. Schmelzpunkt: 146°. Leicht löslich in warmem Alkohol, weniger in Aether und Benzol.

Anil $C_{21}H_{20}N_4$ = $H_3C \cdot C_6H_3 \langle NH{-}C{:}N.C_6H_5,\ NH{-}N.C_6H_4.CH_3 \rangle$. *B.* Durch Reduction von p-Tolyl-Phenylimino-Toludihydrotriazin (S. 808) mit H_2S in Benzol (B., H., *B.* **32**, 2965). — Nädelchen (aus Benzol + Petroleumäther), die sich an der Luft bald grünlich färben. Schmelzp.: 141°.

p-Tolil $C_{22}H_{22}N_4$ = $CH_3.C_7H_5N_2(C_7H_7)(:N.C_7H_7)$. *B.* Durch Reduction des p-Tolyl p-Tolylimino-Toludihydrotriazins (S. 808) mit H_2S in Benzol (B., H., *B.* **32**, 2967). — Nädelchen (aus Benzol + Petroleumäther), die sich an der Luft grünlich färben. Schmilzt bei 166—168° unter Schwärzung.

Acetylderivat des Tolylketotetrahydrotolutriazins $C_{17}H_{17}O_2N_3$ = $CH_3.C_6H_3 \langle {NH{-}CO \atop N(CO.CH_3)\ N.C_6H_4.CH_3} \rangle$. *B.* Durch Reduction von p-Tolyl-Toluketodihydro-α-triazin (S. 808) mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid (B., H., *B.* **32**, 2969). — Wasserhelle Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 190°. Ziemlich schwer löslich in Benzol und Aether.

8) ****1,3-Dimethyl-4-Azidobenzol*** $H_3C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N \langle {N \atop N}$ (*S. 1151*). **5-Nitroderivat** $C_8H_8O_2N_4$ = $(CH_3)_2C_6H_2(NO_2).N_3$. *B.* Das Diazoperbromid aus 5-Nitro-a-m-Xylidin (Spl. Bd. II, S. 311) wird mit Ammoniak zersetzt (ZINCKE, SCHWARZ, *A.* **307**, 47). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 66°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln. Mit Wasserdampf destillirbar.

2,5- oder 5,6-Dinitroderivat $C_8H_7O_4N_5$ = $(CH_3)_2C_6H(NO_2)_2.N_3$. *B.* Durch Nitriren von 5 Nitrodimethyl-4-Azidobenzol (s. o.) mit Salpetersäure (D: 1,51) (DROST, *A.* **313**, 312). — Weisse Blättchen (aus Alkohol), die sich am Lichte gelb färben. Schmelzp.: 82°. Leicht löslich. Beim Erhitzen auf 110° entsteht ein bei 116° schmelzendes Dinitrosonitroxylol (Spl. Bd. II, S. 61).

9) ****4,5-Azimino-Xylol(1,3)*** $H_3C \cdot C_6H_2(CH_3) \langle {NH \atop N} \rangle N$ (*S 1151*). **N(4)-Methylderivat** $C_9H_{11}N_3$ = $(CH_3)_2C_6H_2:N_3(CH_3)$. *B.* 1,6 g salzsaures 4 Methylamino-5-Aminoxylol(1,3) (S. 414) werden in 8 ccm Wasser mit 0,55 g Natriumnitrit und 1 g Salzsäure behandelt (PINNOW, OESTERREICH, *B.* **31**, 2932). — Fast weisse Nadeln. Schmelzp.: 118,5—119°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Aether.

S. 1151, Z. 16 v. u. statt: „4-Amino-6-Azo-" lies: „4-Amino-5 Azo-".

10) ***5-Methyl-3-Aminoindazol*** $H_3C \cdot C_6H_3 \langle {C.NH_2 \atop N} \rangle NH$. *B.* Durch Reduction von Xylolazo-methylindazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1490) (BAMBERGER, v. GOLDBERGER, *A.* **305**, 366). — Blättchen oder Nadeln (aus Benzol oder Wasser). Schmelzp.: 190,5–191,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. In Sodalösung entsteht durch Luft ein rother Farbstoff, durch H_2O_2 4-Oxy 6 Methylphen-1,2,3-Triazin (S. 807). Die wässerige Lösung ist durch $AgNO_3$ und $HgCl_2$ fällbar.

11) ***Lutindazol*** s. Formel I. **Chlorlutindazol** $C_8H_8N_3Cl$ = Formel II. *B.* Durch 12 stdg. Erhitzen der Anhydro-2,6-Dimethyl-4-Hydrazinonikotinsäure (S. 784) mit der zehnfachen Menge $POCl_3$ auf 160° (MICHAELIS, v. AREND, *B.* **36**, 522). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 265—266°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und verdünnten Säuren, schwer in Aether.

Formel I.

```
H3C·   ·N
  N     >NH
       ·CH
   CH3
```

Formel II.

```
H3C·   ·N
  N     >NH
       ·CCl
   CH3
```

N-Phenyllutindazol $C_{14}H_{13}N_3$ =

```
H3C·   ·N
  N     >N.C6H5
       ·CH
   CH3
```

B. Durch Reduction des N-Phenylchlorlutindazols (s. u.) mit Zinkstaub + conc. Salzsäure (MICHAELIS, v. AREND, *B.* **36**, 521). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus verdünntem Alkohol). Wird bei 95° wasserfei. Schmilzt wasserhaltig bei 150°, wasserfrei bei 154°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und verdünnten Säuren, unlöslich in Wasser.

N-Phenylchlorlutindazol $C_{14}H_{12}N_3Cl$ =

```
H3C·   ·N
  N     >N.C6H5
       ·CCl
   CH3
```

B. Durch 6-stdg. Erhitzen von 3 g 2,6-Dimethyl-4-Phenylhydrazinonikotinsäure (S. 785) mit 30 g $POCl_3$ auf 120° (M., v. A., *B.* **36**, 521). Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 179—180°. Löslich in heissem Alkohol, schwer löslich in Aether und kalten verdünnten Säuren, unlöslich in Wasser.

12) ***4-Methylbenzylazid*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.N_3$. Ist gegen Alkalien sehr beständig, wird aber von Säuren leicht zersetzt in p-Toluylsäurealdehyd (Spl. Bd. III, S. 40), Ammoniak, p-Toluidin, Formaldehyd, p-Tolubenzylamin (Spl. Bd. II, S. 316), Methylbenzylalkohol (Hptw. Bd. II, S. 1064, Z. 14 v. u.) und Stickstoffwasserstoffsäure. Bei Gegenwart von Salzsäure entsteht an Stelle des Alkohols p-Xylylchlorid (Spl. Bd. II, S. 28) (CURTIUS, DARAPSKY, *B.* **35**, 3229).

13) ***Toluylenguanidin*** $H_3C \cdot C_6H_3 \begin{matrix} \cdot NH \\ \cdot NH \end{matrix} > C:NH$. **Derivate** s. *Hptw. Bd. IV, S. 623—624.*

14) ***5-Phenyldihydrotriazol*** $\begin{matrix} HN\text{———}N \\ C_6H_5.CH.NH.CH \end{matrix}$. **1,4,5-Triphenyldihydrotriazol-3-Thiomethan** $C_{21}H_{19}N_3S$ = $\begin{matrix} C_6H_5.N\text{————}N \\ C_6H_5.CH.N(C_6H_5).C.S.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus β-Phenylhydrazino-Phenylimino-Methanthiomethan (S. 442) und Benzaldehyd bei 110° (BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 339). — Tafeln (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 108—109°. Sehr leicht löslich in Benzol. Schwache Base.

1,4,5-Triphenyl-5-Joddihydrotriazol-3-Thiomethan $C_{21}H_{18}N_3SJ$ = $\begin{matrix} C_6H_5.N\text{————}N \\ C_6H_5.CJ.N(C_6H_5).C.S.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus Diphenyljodthiobiazolinthiomethan (S. 482—483) und Anilin oder aus Endothiotriphenyldihydrotriazol (S. 448) und CH_3J oder aus Triphenyldihydrotriazolthiomethan (s. o.) durch Jod (B., KAMPHAUSEN, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **67**, 229). — Nädelchen oder Blättchen aus Chloroform-Alkohol. Verliert im Exsiccator Alkohol und wird trübe. Schmelzp.: 330°. Unlöslich in Aether und Benzol, schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform. Durch alkoholisches Ammoniak entsteht bei 160° Endothiotriphenyldihydrotriazol, bei 180° Endiminotriphenyldihydrotriazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1272).

Das durch alkoholisches Kali entstehende Hydroxyd $C_{21}H_{19}ON_3S$ bildet Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 157°. Leicht löslich in heissem Alkohol, ziemlich schwer in Aether. Liefert mit alkoholischer Jodwasserstoffsäure wieder das Jodid.

1,4,5-Triphenyl-5-Joddihydrotriazol-3-Thioäthan $C_{22}H_{20}N_3SJ$ = $\begin{matrix} C_6H_5.N\text{————}N \\ C_6H_5.CJ.N(C_6H_5).C.S.C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus Diphenyljodthiobiazolinthioäthan (S. 483) und warmem Anilin (B., SPITTA, *J. pr.* [2] **67**, 243). — Gelbliche Prismen aus Chloroform-Alkohol. Erweicht bei 250° und schmilzt unter Zersetzung bei 304°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol.

Das durch alkoholisches Kali entstehende Hydroxyd $C_{22}H_{21}ON_3S$ bildet vierseitige Blättchen aus Benzol-Petroleumäther. Schmelzp.: 153°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether.

1,5-Diphenyl-4-o-Tolyl-5-Joddihydrotriazol-3-Thioäthan $C_{23}H_{22}N_3SJ$ =
$C_6H_5.N$———————N
$C_6H_5.CJ.N(C_6H_4.CH_3).C.S.C_2H_5$. *B.* Aus Diphenyljodthiobiazolinthioäthan (S. 488) und o-Toluidin (B., Sp., *J. pr.* [2] **67**, 245). — Farblose Blättchen. Schmelzp.: 245°. Unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in Alkohol.

1,5-Diphenyl-4-p-Tolyl-5-Joddihydrotriazol-3-Thioäthan $C_{23}H_{22}N_3SJ$ =
$C_6H_5.N$——————N
$C_6H_5.CJ.N(C_7H_7).C.S.C_2H_5$. Farblose Prismen. Erweicht bei 250°. Schmelzp.: 256° (B., Sp., *J. pr.* [2] **67**, 245).

4,5-Diphenyl-1-p-Tolyl-5-Joddihydrotriazol-3-Thiomethan $C_{22}H_{20}N_3SJ$ =
$C_7H_7.N$——————N
$C_6H_5.CJ.N(C_6H_5).C.S.CH_3$. *B.* Aus Phenyltolyljodthiobiazolinthiomethan (S. 589) und Anilin bei 100° (B., Blume, *J. pr.* [2] **67**, 261). — Nädelchen aus Chloroform. Schmelzpunkt: 270°.

Das durch alkoholisches Kali entstehende Hydroxyd $C_{22}H_{21}ON_3S$ bildet Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 136°. Schwer löslich in Benzol und kaltem Alkohol.

1,5-Diphenyl-4-Benzyl-5-Joddihydrotriazol-3-Thiomethan $C_{22}H_{20}N_3SJ$ =
$C_6H_5.N$——————N
$C_6H_5.CJ.N(CH_2.C_6H_5).C.S.CH_3$. *B.* Aus Endothiodiphenylbenzyltriazol (S. 811) und CH_3J in siedendem Holzgeist (Bu., Kamphausen, Schneider, *J. pr.* [2] **67**, 228). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 176°.

Das durch alkoholisches Natron entstehende Hydroxyd $C_{22}H_{21}ON_3S$ bildet Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 135°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Bildet mit HJ das Jodid zurück.

1,5-Diphenyl-4-Naphtyl-5-Joddihydrotriazol-3-Thioäthan $C_{26}H_{22}N_3SJ$ =
$C_6H_5.N$——————N
$C_6H_5.CJ.N(C_{10}H_7).C.S.C_2H_5$. a) α-Naphtylderivat. Gelbliche vierseitige Blättchen. Schmelzp.: 278°. Unlöslich in Aether, ziemlich löslich in Alkohol (Bu., Sp., *J. pr.* [2] **67**, 245).

b) β-Naphtylderivat. Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 208°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol (Bu., Sp., *J. pr.* [2] **67**, 245).

S. 1151, Z. 7 v. u. statt: „Rubamid" lies: „Rubamidid".

5-Phenyl-3-Amino-Thiobiazolin $C_8H_9N_3S$ = N—NH / $H_2N.C.S.CH.C_6H_5$. **Derivate** *s. Hptw. Bd. IV, S. 686.*

4. *Basen $C_9H_{11}N_3$ (*S. 1151—1152*).

1) ***4,5-Aethenyl-2,4,5-Triaminotoluol, 2,5-Dimethyl-6-Aminobenzimidazol*** $H_3C\cdot C_6H_2(NH_2)<^{NH}_{N}>C.CH_3$ (*S. 1151—1152*). **N-Methylderivat, 1,2,5-Trimethyl-6-Aminobenzimidazol** $C_{10}H_{13}N_3 = CH_3.C_6H_2(NH_2)<^{N(CH_3)}_{N}>C.CH_3$. *B.* Durch kurzes Kochen der Acetylverbindung (s. u.) mit conc. Salzsäure (Pinnow, Matcovich, *B.* **31**, 2517). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 237—237,5°. Schwer löslich in Aether und Ligroïn, sonst leicht löslich. — $C_{10}H_{13}N_3.2HCl$. Nadeln, die bei 295° noch nicht schmelzen. — Pikrat $C_{10}H_{13}N_3.C_6H_3O_7N_3$. Hochgelbes krystallinisches Pulver aus Eisessig. Schmelzpunkt: 265° (unter Aufschäumen). Schwer löslich.

1,2,5-Trimethyl-6-Acetaminobenzimidazol $C_{12}H_{15}ON_3 = CH_3.N_2C_7H_2(CH_3)_2.NH.CO.CH_3$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von 2,5-Diamino-4-Dimethylaminotoluol (S. 779) mit Essigsäureanhydrid auf 154—158° (P., M., *B.* **31**, 2516, 2522). — Nadeln bezw. Prismen aus Wasser oder Alkohol. Schmelzp.: 237—238°. Leicht löslich in Alkoholen, heissem Aceton und Essigester, schwer in kaltem Benzol, Wasser und Aether, unlöslich in Ligroïn. — Pikrat $C_{12}H_{15}ON_3.C_6H_3O_7N_3$. Schwefelgelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 264°. Mässig löslich in heissem Eisessig, Essigester und Alkohol, schwer in Aceton.

2) ***3,4-Aethenyl-3,4,5-Triaminotoluol, 2,5-Dimethyl-7-Aminobenzimidazol*** $H_3C\cdot C_6H_2(NH_2)\cdot \genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N}{>}C.CH_3$ (*S. 1152*). **N-Methylderivat, 1,2,5-Trimethyl-7-Aminobenzimidazol** $C_{10}H_{13}N_3 = CH_3.C_6H_2(NH_2)\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)}{N}{>}C.CH_3$. *B.* Durch kurzes Kochen der Acetylverbindung (s. u.) mit conc. Salzsäure (Pinnow, Matcovich, *B.* **31**, 2521). — Nadeln aus Wasser. Krystallisirt aus Methylalkohol mit ½ Mol. $CH_3.OH$. Schmelzpunkt: 129—130°. Leicht löslich in heissem Aceton und Methylalkohol, mässig löslich in heissem Wasser. — $C_{10}H_{13}N_3.2HCl$. Rechteckige Platten aus Salzsäure, die bei 285° noch nicht schmelzen. — Pikrat $C_{10}H_{13}N_3.C_6H_3O_7N_3$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt: 224—225°.

1,2,5-Trimethyl-7-Acetaminobenzimidazol $C_{12}H_{15}ON_3 = CH_3.C_6H_2(NH.CO.CH_3)\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)}{N}{>}C.CH_3$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von 3,5-Diamino-4-Dimethylaminotoluol (S. 779) mit Essigsäureanhydrid auf 160° (P., M., *B.* **31**, 2520). — Nadeln mit ½ Mol. $CH_3.OH$ aus Methylalkohol. Schmelzp.: 199—201°. Leicht löslich in Eisessig, heissem Aceton und Alkoholen, unlöslich in Aether und Ligroïn. — Pikrat $C_{12}H_{15}ON_3.C_6H_3O_7N_3$. Schwefelgelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 158—159,5°. Ziemlich löslich in heissem Aceton und Alkohol, schwer in Essigester.

4) ***2,3-Aethenyl-2,3,4-Triaminotoluol, 2,4-Dimethyl-7-Aminobenzimidazol*** $(NH_2)(CH_3)C_6H_2\cdot\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N}{>}C.CH_3$. **2,4-Dimethyl-7-Methylacetylaminobenzimidazol** $C_{12}H_{15}ON_3 = CH_3.C_6H_2[N(CH_3)(CO.CH_3)]\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N}{>}C.CH_3$. *B.* Beim Aufkochen des 2-Acetamino-3-Amino-4-Acetmethylaminotoluols (S. 778—779) mit Eisessig, neben 1,2,5-Trimethyl-4-Acetylaminobenzimidazol (s. u.) in dessen alkoholisch-ätherischen Mutterlaugen es enthalten ist (Pinnow, *B.* **34**, 1133). — Nädelchen, aus Wasser mit 3 Mol. H_2O krystallisirend. Schmelzp.: (wasserhaltig) 64—65°; (wasserfrei) 198—198,5° (uncorr.). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Aceton und Essigester, löslich in Alkalien.

5) ***3,4-Aethenyl-2,3,4-Triaminotoluol, 2,5-Dimethyl-4-Aminobenzimidazol*** $(CH_3)(NH_2)C_6H_2\genfrac{}{}{0pt}{}{-N}{NH}{>}C.CH_3$. **N-Methylderivat, 1,2,5-Trimethyl-4-Aminobenzimidazol** $C_{10}H_{13}N_3 = CH_3.C_6H_2(NH_2)\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)}{N}{>}C.CH_3$. *B.* Durch Verseifung der Acetylverbindung (s. u.) (Pinnow, *B.* **34**, 1133). — $C_{10}H_{13}N_3.2HCl + H_2O$. Prismen und rhomboïdische Tafeln. Schmilzt noch nicht bei 270°. — Tartrat $C_{10}H_{13}N_3.C_4H_6O_6 + H_2O$. Nädelchen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser.

1,2,5-Trimethyl-4-Dimethylamino-7-Nitrobenzimidazol $C_{12}H_{16}O_2N_4 = (CH_3)(N(CH_3)_2)(NO_2)C_6H\genfrac{}{}{0pt}{}{-N}{N(CH_3)}{>}C.CH_3$. *B.* Aus dem 2-Dimethylamino-3-Amino-4-Methylamino-5-Nitrotoluol (S. 778) bei ½-stdg. Erhitzen mit etwas überschüssigem Acetanhydrid (Sommer, *J. pr.* [2] **67**, 570). — Gelbe Blättchen von bläulichem Reflex. Schmelzp.: 146,5°.

1,2,5-Trimethyl-4-Acetylaminobenzimidazol $C_{12}H_{15}ON_3 + H_2O = CH_3.C_6H_2(NH.CO.CH_3)\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)}{N}{>}C.CH_3 + H_2O$. *B.* Aus 2-Acetamino-3-Amino-4-Acetmethylaminotoluol (S. 778—779) durch Aufkochen mit Eisessig (Pinnow, *J. pr.* [2] **62**, 518). — Warzig vereinigte Nadeln aus Alkohol-Aether. Schmelzp.: 217—218°. Sehr leicht löslich in Alkoholen und Eisessig, schwer in kaltem Wasser.

Jodmethylat $C_{13}H_{18}ON_3J = C_{12}H_{15}ON_3.CH_3J$. *B.* Aus 2-Acetamino-3-Amino-4-Acetmethylaminotoluol (S. 778—779) und CH_3J in alkoholischer Lösung, sowie aus

1,2,5-Trimethyl-4-Acetylaminobenzimidazol (s. o.) und CH_3J mit oder ohne Methylalkohol beim Erhitzen (7 Stunden) auf 100—105° (P., *B.* **34**, 1134). — Nadeln (aus Amylalkohol), welche 1 Mol. H_2O enthalten. Schmelzp.: 232° (uncorr.). Spaltet beim Erhitzen mit NH_3 auf 140° kein CH_3J ab. Wird nach Austausch des Jods gegen die Acetylgruppe durch $KMnO_4$ zu 1,3-Dimethyl-4-Acetylaminobenzimidazolon(2)-Carbonsäure(5) (S. 803) oxydirt.

6) ***3-Amino-5,7-Dimethylindazol:*** $H_3C\cdot C_6H_2(CH_3)\langle{}^{C.NH_2}_{N}\rangle NH$. *B.* Aus Mesitylenazodimethylindazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1490) durch Reduction mit Salzsäure und Zinnchlorür oder mit alkoholischem Schwefelammonium (neben Mesidin, Hptw. Bd. II, S. 553) (BAMBERGER, *A.* **305**, 319). — Blättchen oder Nadeln aus Benzol-Ligroïn oder Wasser. Schmelzp.: 150—151°. Ziemlich löslich in heissem Wasser, löslich bei Zimmertemperatur in 110 Thln. Wasser, ziemlich schwer löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol. Wird leicht oxydirt. Durch Luft in alkalischer Lösung entsteht ein rother basischer Farbstoff, durch Wasserstoffsuperoxyd Dimethyl-Oxy-β-Phentriazin (S. 813). Natrium und Alkohol spalten bei Luftabschluss zu Ammoniak und Dimethylindazol (S. 592). Bei der Diazotirung in Gegenwart von nicht zu viel Mineralsäure entsteht ein freies Diazohydroxyd. Die wässerige Lösung giebt mit $AgNO_3$ und $HgCl_2$ Niederschläge.

N-Benzolsulfonylderivat $C_{15}H_{15}O_2N_3S = (CH_3)_2C_6H_2\langle{}^{C(NH.SO_2.C_6H_5)}_{N}\rangle NH$. Rechteckige Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 232—233°. Sublimirbar. Löslich in Soda (B., *A.* **305**, 326).

Thiocarbonylderivat $C_{10}H_9N_3S = (CH_3)_2C_6H_2\langle{}^{C.NH}_{N}\rangle N\rangle CS$ (?). *B.* Aus Aminodimethylindazol durch $CSCl_2$ (Spl. Bd. I, S. 456) bei Gegenwart von Wasser und Chloroform (B., *A.* **305**, 325). — Hellgelbe Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 208—209°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform. Ist schwach saurer Natur.

Benzylidenderivat $C_{16}H_{15}N_3 = N_2C_9H_9.N:CH.C_6H_5$. Farblose Nadeln oder grosse Doppelpyramiden aus Alkohol. Schmelzp.: 183,5—184,5° (BAMBERGER, *A.* **305**, 324).

7) ***2,4-Dimethylbenzylazid*** $(CH_3)_2C_6H_3.CH_2.N_3$. Wird von Säuren vorwiegend zu Stickstoffwasserstoffsäure und m-Xylobenzyl-Alkohol (Hptw. Bd. II, S. 1065) bezw. -Chlorid verseift (CURTIUS, DARAPSKY, *B.* **35**, 3231).

8) ***2-Methyl-3-Amino-Dihydrochinazolin*** $C_6H_4\langle{}^{CH_2.N.NH_2}_{N\;=\;C.CH_3}$. **2-Methyl-3-Anilino-4-Ketohydrochinazolin** $C_{15}H_{13}ON_3 = C_6H_4\langle{}^{CO.N.NH.C_6H_5}_{N=C.CH_3}$. *B.* Aus Acetylanthranil (Spl. Bd. II, S. 782) und Phenylhydrazin in der Wärme (ANSCHÜTZ, SCHMIDT, GREIFFENBERG, *B.* **35**, 3483). — Schmelzp.: 208—209°. Schwer löslich in Alkohol.

6. *Basen $C_{11}H_{15}N_3$ (*S. 1152*).

2) ***Methyl-Tertiärbutyl-Azidobenzol*** $(CH_3)(C_4H_9)C_6H_3 N\langle{}^{N}_{N}$. **Dinitroderivat** $C_{11}H_{13}O_4N_5 = (CH_3)(C_4H_9)C_6H(NO_2)_2N_3$. *B.* Aus dem Dinitrobutyltoluidin vom Schmelzpunkt: 138° (Spl. Bd. II, S. 319, Z. 2 v. u.) (Fabr. de Thann et Mulhouse, D.R.P. 99256; *C.* **1898** II, 1282). — Schmelzp.: 146°. Ziemlich schwer löslich in kochendem Alkohol und Ligroïn, leicht in Aether und Aceton. Riecht nach Moschus.

6a. 1,3-Dimethyl-5-Tertiärbutyl-2-Azidobenzol $C_{12}H_{17}N_3 = C_4H_9\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot N\langle{}^{N}_{N}$.

4,6-Dinitroderivat (Azimidmoschus) $C_{12}H_{15}O_4N_5 = (CH_3)_2(C_4H_9)C_6(NO_2)_2.N_3$. Constitution: BAUR-THURGAU, *B.* **33**, 2568. *B.* Aus dem 4,6-Dinitro-2-Amino-1,3-Dimethyl-5-Tertiärbutylbenzol (Spl. Bd. II, S. 320) (Fabr. de Thann et Mulhouse, D.R.P. 99256; *C.* **1898** II, 1232). — Weisse Blättchen. Schmelzp.: 89°. Unlöslich in Wasser, löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Riecht stark nach Moschus.

*Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-7}N_3$ (S. 1153—1155).

1. *Säuren $C_7H_5O_2N_3$ (S. 1153—1154).

1) **Aziminobenzoësäure** (S. 1153). *Vgl. auch die Angaben über die gleiche Säure im Hptw. Bd. IV, S. 1153, zu Nr. 3b.*

2) ***Triazobenzoësäure, Azidobenzoësäure*** $HO_2C.C_6H_4.N<\overset{N}{\underset{N}{|}}$ (*S. 1153*). a) *o-Derivat (*S. 1153*. *B.* }. . (GRIESS, *Z.* **1867**, 165; vgl. BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 1337). Durch Oxydation von o-Azidobenzaldehyd (S. 803) mit Permanganat (B., D.). Bei der Einwirkung siedender Natronlauge auf das Oxim des o-Azidobenzaldehyds (S. 803), neben anderen Verbindungen (B., D., *B.* **35**, 1890). — Schmelzp. 144,5°. Leicht löslich in Alkohol und heissem Benzol, ziemlich löslich in heissem Ligroïn und heissem Wasser. Bei der Einwirkung von Natronlauge entstehen o-Azoxybenzoësäure (Hptw. Bd. IV, S. 1348) und Anthranilsäure (Spl. Bd. II, S. 773) (B., D., *B.* **36**, 374).

Methylester $C_8H_7O_2N_3 = N_3.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Hellgelbes Oel. Riecht wie die m-Verbindung (s. u.), aber schwächer (RUPE, v. MAJEWSKI, *B.* **33**, 3405).

Amid $C_7H_6ON_4 = N_3.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Bei der Einwirkung siedender Natronlauge auf das Oxim des o-Azidobenzaldehyds (S. 803), neben anderen Verbindungen (B., D., *B.* **35**, 1889). Aus der Säure durch successive Einwirkung von PCl_5 und von NH_3 (B., D.). — Farblose Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 135,5—136°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform, heissem Wasser und heissem Benzol, ziemlich schwer in Aether.

b) *m-Derivat (*S. 1153*). *B.* }. . . . (GRIESS, *Z.* **1867**, 164; BAMBERGER, DE WERRA, *B.* **35**, 3718).

Methylester $C_8H_7O_2N_3 = N_3.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Riecht schwächer und weniger angenehm als die p-Verbindung (s. u.) (RUPE, v. MAJEWSKI, *B.* **33**, 3405).

Nitril $N_3.C_6H_4.CN$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1554.*

c) *p-Derivat (*S. 1153*). **Methylester** $C_8H_7O_2N_3 = N_3.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Gelbliche Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 39—40° (RUPE, v. MAJEWSKI, *B.* **33**, 3404). Mit Wasserdampf flüchtig. Riecht süsslich, nach Obst und nach Anis.

Nitril $C_7H_4N_4 = N_3.C_6H_4.CN$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 70°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol (R., v. M., *B.* **33**, 3406).

3) ***Phenylencyclotriazancarbonsäure, Aziminobenzoësäure***

$HO_2C.C_6H_3<\overset{NH}{\underset{N}{}}\!\!>N = HO_2C.C_6H_3<\overset{N}{\underset{N}{|}}>NH$ (*S. 1153—1154*). b) *3,4-Aziminobenzoësäure $HO_2C\cdot C_6H_3\cdot NH\cdot N{:}N$ (*S. 1153—1154*). *Vgl. auch die Angaben über die gleiche Säure im Hptw. Bd. IV, S. 1153, Z. 3—9 v. o.*

***Phenylaziminobenzoësäure** $C_{13}H_9O_2N_3 = HO_2C\cdot C_6H_3\cdot N(C_6H_5)\cdot N{:}N$ (*S. 1154*). Liefert beim Destilliren mit Kalk, unter Entwickelung von CO_2 und N, Carbazol (S. 232) (ULLMANN, *B.* **31**, 1697).

4) ***Benztriazolcarbonsäure:***

$$CO_2H\cdot C_5H_3N\cdot N{:}N\cdot CH$$

B. Durch 1½-stdg. Kochen der 6-Hydrazinopyridincarbonsäure(3) (S. 783) mit der 7—8-fachen Menge Ameisensäure (MARCKWALD, RUDZIK, *B.* **36**, 1114). — Krystalle (aus verdünnter Essigsäure). Schmilzt oberhalb des Siedepunktes der Schwefelsäure. Sehr wenig löslich. Bildet mit Basen, nicht aber mit Säuren Salze. Wird von $KMnO_4$ zu 1,2,4-Triazol (S. 748) oxydirt.

2. *Säuren $C_8H_7O_2N_3$ (S. 1154—1155).

2) ***Pyrrylpyrazolcarbonsäure*** $HN<\overset{N\text{———}C.CO_2H}{C(C_4H_4N){:}CH}$. **Pyrryl-Phenylpyrazolcarbonsäure** $C_6H_5.N<\overset{N\text{———}C.CO_2H}{C(C_4H_4N).CH}$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 798, Z. 11 v. u.*

2a. 4-Amino-2-Oxy-Benzimidazolcarbonsäure(5) $C_8H_7O_3N_3$ =

$HO_2C.C_6H_2(NH_2)<\overset{NH}{\underset{N}{}}>C.OH = HO_2C.C_6H_2(NH_2)<\overset{NH}{\underset{NH}{}}>CO$.

1,3-Dimethyl-4-Acetylaminobenzimidazolon(2)-Carbonsäure(5) $C_{12}H_{13}O_4N_3$ = $HO_2C\cdot C_6H_2(NH\,CO.CH_3)\cdot\langle{}^{N(CH_3)}_{N(CH_3)}\rangle CO$. *B.* Man ersetzt im Jodmethylat des 1,2,5-Trimethyl-4-Acetylaminobenzimidazols (S. 800—801) durch Behandlung mit Bleiacetat das Jod durch die Acetylgruppe und oxydirt das entstandene Acetat mit $KMnO_4$-Lösung anfangs bei 45—50°, später steigend bis 85° (PINNOW, *B.* **34**, 1134). — Fast weisse Prismen (aus Eisessig + Alkohol), die bei 270° noch nicht schmelzen. Leicht löslich in heissem Eisessig, schwer in kaltem Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether.

2b. 1,3-Dimethyl-4-Azidobenzoësäure(5) $C_9H_9O_2N_3$ =

$(CH_3)(H_3C)C_6H_2(CO_2H)\cdot N\langle{}^{N}_{\ddot{N}}$

B. Durch Oxydation von 1,3-Dimethyl-4-Azidobenzaldehyd(5) (S. 804) mit $KMnO_4$ bei 100° (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 1320). Man diazotirt 4-Aminomesitylensäure, stellt das Diazoniumperbromid dar und behandelt dieses mit conc. Ammoniak (B., D.). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 156° (Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Wasser und kaltem Ligroïn.

S. 1155, Z. 5—6 v. o. Die Structurformel muss lauten: $C_6H_3(NO_2)\langle{}^{N\langle C_6H_3(OH).CO_2H}_{N \gg N}$.

Aldehyde der Basen $C_nH_{2n-7}N_3$.

Orthoazidoaldehyde erhält man aus Orthoaminoaldoximen, indem man diese zu Indiazonoximen diazotirt und letztere mit kalten Alkalien oder kochendem Wasser umlagert:

$C_6H_4(\cdot CH{:}N.OH)(\cdot NH_2) \rightarrow C_6H_4\langle{}^{C:N.OH}_{N}\rangle N \rightarrow C_6H_4(\cdot CHO)(\cdot N\langle{}^{N}_{\ddot{N}})$.

Durch Oxydation liefern sie Orthoazidosäuren (s. o.) (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 1309).

I. Aldehyde $C_7H_5ON_3$.

1) ***o-Azidobenzaldehyd, o-Triazobenzaldehyd*** $N_3.C_6H_4.CHO$. *B.* Beim Kochen von Indiazonoxim mit Kalilauge (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 1333). Aus diazotirtem o-Aminobenzaldehyd und Stickstoffwasserstoffsäure in essigsaurer Lösung (B., D., *B.* **34**, 2292). — Wasserhelle trikline (GRUBENMANN) Krystalle. Schmelzp.: 37,5°. Leicht flüchtig mit Wassedampf. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und heissem Petroleumäther, schwer in Wasser. Liefert beim Kochen mit Natronlauge Anthranilsäure. Zerfällt beim Erhitzen oder beim Kochen mit Wasser in Stickstoff und Anthranil (B., D., *B.* **34**, 3874).

Phenylhydrazon $C_{13}H_{11}N_5 = N_3.C_6H_4.CH{:}N.NH.C_6H_5$. Gelbe Prismen. Schmelzp.: 101,5—102°. Leicht löslich in Benzol, heissem Ligroïn und Alkohol (B., D., *B.* **34**, 1335).

p-Nitrophenylhydrazon $C_{13}H_{10}O_2N_6 = N_3.C_6H_4.CH{:}N.NH.C_6H_4.NO_2$. Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 191—192° unter Zersetzung. Ziemlich löslich in heissem Amylalkohol, heissem Benzol und heissem Alkohol, schwer in Ligroïn (B., D., *B.* **34**, 1335).

Oxim $C_7H_6ON_4 = N_3.C_6H_4.CH{:}NOH$. *B.* Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Anthranil neben anderen Producten (B., D., *B.* **34**, 4023). Bei der Einwirkung von Hydroxylamin und Luft auf o-Hydroxylaminobenzaldoxim, neben anderen Verbindungen (B., *B.* **35**, 3897). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 103—103,5°. Leicht löslich in heissem Benzol und heissem Ligroïn (B., D., *B.* **34**, 1335). Ist mit Wasserdämpfen langsam flüchtig. Beim Kochen der alkalischen Lösung entstehen: N-Oxyindazol und ein Polymerisationsproduct desselben (S. 581), o-Azidobenzoesäure und ihr Amid (S. 802), o-Aminobenzaldoxim, Anthranilsäure(?) und geringe Mengen anderer Verbindungen (B., D., *B.* **35**, 1885).

3,6-Dichlor-2-Azidobenzaldehyd $C_7H_3ON_3Cl_2$ = $C_6H_2Cl_2(\cdot CHO)(\cdot N_3)$

B. Beim Kochen von Dichlorindiazonoxim mit Wasser (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 1324). — Weisse Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 86—86,3° (corr.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Benzol und heissem Alkohol, schwer in Wasser. Beim Kochen mit Aetzalkalien entsteht Dichloranthranilsäure. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Stickstoff und Dichloranthranil (B., D., *B.* **34**, 3876).

p-Nitrophenylhydrazon $C_{13}H_8O_2N_6Cl_2 = N_3.C_6H_2Cl_2.CH:N.NH.C_6H_4.NO_2$. Orangegelbe Nadeln aus Alkohol, die sich gegen 155° unter Aufblähen zu einer bräunlichen Masse zersetzen, welche sich bei 233—234° (corr.) zu einer rothbraunen Schmelze verflüssigt. Löslich in Xylol, Alkohol und Pyridin. Beim Erhitzen des in Glycerin suspendirten Hydrazons auf 170° entsteht unter N-Entwickelung eine bei 234—235° schmelzende Verbindung (B., D., *B.* **34**, 1326).

x,x-Dibrom-o-Azidobenzaldehyd $C_7H_3ON_3Br_2 = N_3.C_6H_2Br_2.CHO$. *B.* Beim Erwärmen von x,x-Dibromindiazonoxim (S. 583) mit Aetzalkalien (B., D., *B.* **34**, 1328). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 75,5—76° (corr.). Mit Dampf flüchtig. Leicht löslich in heissem Alkohol. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Dibromanthranilsäure.

2) ***p-Triazobenzaldehyd*** $N_3.C_6H_4.CHO$. *B.* Aus dem Diazoniumperbromid des p-Aminobenzaldehyds (Rupe, v. Majewski, *B.* **33**, 3405). — Flüssigkeit. Färbt sich an der Luft rasch braun. Riecht nach Anis und Anisaldehyd.

2. 1,3-Dimethyl-4-Azidobenzaldehyd(5) $C_9H_9ON_3$ =

H_3C · CHO
· $N<\overset{N}{\underset{N}{:}}$
CH_3

B. Man verrührt 6,5 g Dimethylindiazonoxim mit 40 ccm n-Natronlauge und destillirt dann mit Wasserdampf (Bamberger, Demuth, *B.* **34**, 1317). — Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 33,5—34°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Mitteln. Liefert beim Kochen mit Natronlauge o-Aminomesitylensäure, durch Oxydation mit $KMnO_4$ 1,3-Dimethyl-4-Azidobenzoësäure(5) (S. 863). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Stickstoff und Dimethylanthranil (B., D., *B.* **34**, 3877).

p-Nitrophenylhydrazon $C_{15}H_{14}O_2N_6 = N_3C_6H_2(CH_3)_2.CH:N.NH.C_6H_4.NO_2$. Bräunlich-orange gefärbte Nadeln mit bläulichem Oberflächenschimmer (aus Alkohol). Schmilzt zwischen 153,5 und 156,5° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in Wasser und Ligroïn, löslich in Benzol und Alkohol, sehr leicht löslich in Aceton (B., D., *B.* **34**, 1319).

G. *Basen $C_nH_{2n-9}N_3$ (*S. 1155—1166*).

N-Aryl-Phen-β-triazone $C_6H_4<\overset{CO}{\underset{N:N}{}}>N.Ar$ entstehen aus Diazoaminocarbonsäureestern $C_6H_4(CO_2R).N_2H.Ar$ durch Kochen mit verdünntem Alkohol; die Ringschliessung wird erschwert durch Alkyle im Aryl, erleichtert durch Nitrogruppen (Meunier, *J. pr.* [2] **63**, 279). Sie werden durch alkoholische Alkalien zu Diazoamino-o-Carbonsäuren gespalten.

1. *Basen $C_7H_5N_3$ (*S. 1156*).

2) ***β-Phentriazin, Phen-1,2,3-triazin*** $C_6H_4<\overset{CH:N}{\underset{N\;\;N}{\dot{}}}$. **Oxyphentriazin, Phentriazon** $C_6H_4<\overset{C(OH):N}{\underset{N\;\;\;\;N}{\dot{}}} = C_6H_4<\overset{CO.NH}{\underset{N:N}{}}$ s. **Benzazimid**, *Hptw. Bd. IV, S. 1553.*

Oxim des Phentriazons s. **Dihydroketophentriazinoxime**, *Hptw. Bd. IV, S. 1138 und Spl. dazu.*

N-Phenyl-Phentriazon $C_{13}H_9ON_3 = C_6H_4<\overset{CO.N.C_6H_5}{\underset{N=N}{\dot{}}}$. *B.* Durch Diazotirung von o-Aminobenzanilid (Spl. Bd. II, S. 780, Z. 6 v. u.) in H_2SO_4-Lösung (Pictet, Gonset, *C.* **1897** I, 413). Aus Diazoaminobenzol-o-Carbonsäureester (Spl. zu Bd. IV, S. 1577) beim Kochen mit wässerigem Alkohol unter starker Wärmeentwickelung (Meunier, *J. pr.* [2] **63**, 266). — Fast farblose Nadeln. Schmelzp.: 151°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether, sehr wenig in Wasser. Neutral. Wird durch rauchende Salzsäure bei 140° zersetzt, durch Alkalien zu Salzen der Diazoaminobenzol-o-Carbonsäure aufgespalten. Zinnchlorür liefert Phenylhydrazin und Anthranilsäure (Spl. Bd. II, S. 779).

N-Nitrophenyl-Phentriazon $C_{13}H_8O_3N_4 = C_6H_4<\overset{CO.N.C_6H_4.NO_2}{\underset{N=N}{\dot{}}}$. a) m-Nitroverbindung. *B.* Aus m-Nitrobenzoldiazo-o-Aminobenzoësäureester (Spl. zu Bd. IV, S. 1577) beim Kochen mit verdünntem Alkohol (M., *J. pr.* [2] **63**, 289). — Farblose Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 238°. Löslich in heissem Alkohol, schwer löslich in heissem Wasser.

b) p-Nitroverbindung. Bräunliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 252—254°. Schwer löslich in Alkohol (M., *J. pr.* [2] **63**, 290).

N-Tolyl-Phentriazon $C_{14}H_{11}ON_3 = C_7H_4ON_3.C_6H_4.CH_3$. a) o-Tolylverbindung. *B.* Aus o-Toluoldiazo-o-Aminobenzoësäureester (Spl. zu Bd. IV, S. 1578) durch Kochen

mit verdünntem Alkohol (M., *J. pr.* [2] **63**, 280). Aus Anthranilsäure-o-Toluidid durch salpetrige Säure (M.). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 166° Verpufft bei höherer Temperatur.

b) m-Tolylverbindung. *B.* Analog der o-Verbindung (S. 804) (M., *J. pr.* [2] **63**, 281). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 150°.

c) p-Tolylverbindung. *B.* Analog der o-Verbindung (S. 804) (M., *J. pr.* [2] **63**, 281). — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 143°.

N-m-Xylyl-Phentriazon $C_{15}H_{13}ON_3 = C_7H_4ON_3.C_6H_3(CH_3)_2$. Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 132°. Schwer löslich in kaltem Alkohol (M., *J. pr.* [2] **63**, 283).

3) ***Copazolin:***

Zur Bezeichnung und Bezifferung vgl.: GABRIEL, COLMAN, *B.* **35**, 2831.

4-Chlorcopazolin $C_7H_4N_3Cl = NC_5H_3<\begin{matrix} N\ \ CH \\ CCl:N \end{matrix}$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von 2 g 4-Oxycopazolin (s. u.) mit 3 g PCl_5 und 20 ccm PCl_3 auf 160° im Schüttelbade (G., C., *B.* **35**, 2838). — Gelbliche Spiesse aus Petroleumäther. Schmelzpunkt: 112°. Leicht flüchtig unter Entwickelung stechend riechender Dämpfe. Der Staub reizt heftig zum Niesen. Unlöslich in kaltem Wasser, sonst leicht löslich. Wird von HJ + PH_4J zu 3,4-Dihydrocopazolin (S. 796) reducirt.

4-Oxycopazolin $C_7H_5ON_3$ =

B. Durch 2-stdg. Erhitzen von je 4 g 3-Aminopyridincarbonsäure(4) (S. 562) und Formamid (Spl. Bd. I, S. 696) auf 170° (GABRIEL, COLMAN, *B.* **35**, 2837). — Nadelbüschel aus Wasser. Sintert bei ca. 300°, schmilzt unter partieller Sublimation bei 315—317°. Leicht löslich in Säuren, Alkalien und conc. Ammoniak. — Platinsalz. Nadeln. Schwer löslich. — Nitrat. Blätter. Ziemlich schwer löslich in verdünnter Salpetersäure.

2,4-Dioxycopazolin $C_7H_5O_2N_3 = NC_5H_3<\begin{matrix} NH.CO \\ CO.NH \end{matrix}$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von 1 g 3-Aminopyridincarbonsäure(4) mit 0,75 g Harnstoff auf 170° (G., C., *B.* **35**, 2836). Durch Einwirkung alkalischer Bromlauge auf Cinchomeronsäurediamid (S. 125) (G., C., *B.* **35**, 2844; vgl. BLUMENFELD, *M.* **16**, 709). — Gelbliches mikrokrystallinisches Pulver. Ist bei 430° noch nicht geschmolzen. Sublimirbar. Leicht löslich in Säuren und Aetzalkalien. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 180° entsteht als Hauptproduct 3-Aminopyridincarbonsäure(4). — $C_7H_5O_2N_3.HCl$. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser. — $(C_7H_5O_2N_3.HCl)_2PtCl_4$. Nädelchen. — $C_7H_5O_2N_3.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe Blätter. Sintert bei ca. 225°, schmilzt bei 246—248°.

2. *Basen $C_8H_7N_3$ (*S. 1155—1159*).

S. 1155, Z. 18 v. u. die Structurformel muss lauten: $C_6H_4<\begin{matrix} N:C.CH_3 \\ N:N \end{matrix}$.

4) ****6-Aminochinoxalin*** $H_2N\cdot C_6H_3<\begin{matrix} N:CH \\ N:CH \end{matrix}$ (*S. 1156*). **6-Amino-2,3-Dioxychinoxalin** $C_8H_7O_2N_3 = H_2N.C_6H_3<\begin{matrix} N:C.OH \\ N:C.OH \end{matrix}$. *B.* Durch Reduction von o,p-Dinitrooxanilsäure mit $SnCl_2$ + conc. Salzsäure (GALLINEK, D.R.P. 77348; *Frdl.* IV, 1151). — Mikroskopische Nädelchen aus Wasser. Sublimirt oberhalb 300°. Schwer löslich. $FeCl_3$ färbt die Lösungen der Salze blau.

5 und 6) * ***3-Phenyl-1,2,4-Triazol, C-Phenyltriazol*** $\begin{matrix} N\ \ \ \ N \\ C_6H_5\ C.NH \end{matrix}>CH = \begin{matrix} NH.N \\ C_6H_5.C\ \ \ N \end{matrix}>CH = \begin{matrix} N.NH \\ C_6H_5.C\ \ \ N \end{matrix}>CH$ (*S. 1156—1158*). *B* Aus 3-Phenyl-1-Methyl-5-Oxytriazol (S. 806) durch Erhitzen mit Phosphorpentasulfid (YOUNG, OATES, *Soc.* **79**, 665). — Nadeln. Schmelzp.: 118,5—119°. Giebt mit KCNO in HCl-Lösung weisse Nadeln vom Schmelzp.: 146—147°. — $(C_8H_7N_3)_2H_2PtCl_6$. Orangefarbene Nadeln aus verdünnter Salzsäure.

3-Phenyl-4-Methyltriazol $C_9H_9N_3 = \begin{matrix} N\text{——}N \\ C_6H_5.C.N(CH_3) \end{matrix}>CH$. *B.* Aus 3-Phenyl-

[illegible]

3-Phenyl-5-Oxytriazol [illegible]

Acetylderivat [illegible]

3-m-Nitrophenyl-5-Oxytriazol [illegible]

Acetylderivat [illegible]

3-Phenyl-1-Methyl-5-Oxytriazol [illegible]

Acetylderivat [illegible]

3-m-Nitrophenyl-1-Methyl-5-Oxytriazol [illegible]

2.3-Diphenyl-5-Oxytriazol [illegible]

Aethyläther, 2.3-Diphenyl-5-Aethoxytriazol [illegible]

1.3.4-Triphenyltriazolon-5 [illegible]

[illegible]

3-Phenyl-4-Methyl-5-Mercaptotriazol $C_9H_9N_3S = \begin{array}{l} N\text{———}N \\ C_6H_5.C.N(CH_3) \end{array} > C.SH$. *B.* Durch Erbitzen von 1-Benzoyl-4-Methylthiosemicarbazid (YOUNG, OATES, *Soc.* **79**, 668). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 163—164°.

1,3-Diphenyl-5-Mercaptotriazol $C_{14}H_{11}N_3S = \begin{array}{l} N.N.C_6H_5 \\ \| \\ C_6H_5.C.N \end{array} > C.SH$. *B.* Aus Formylphenylhydrazin (5 g) und Benzoylrhodanid (8 g) durch Erhitzen zum Schmelzen und Behandeln des Products mit kalter verdünnter Natronlauge (WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* **27**, 268). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: ca. 248—249° (unter vorherigem Sintern).

2,3-Diphenyl-5-Mercaptotriazol $C_{14}H_{11}N_3S = \begin{array}{l} C_6H_5.N.N \\ C_6H_5.C:N \end{array} > C.SH$. *B.* Aus Benzoyldithiocarbamidsäurebenzylester und Phenylhydrazin durch Erwärmen (WH., B., *Am.* **27**, 263). Aus Benzoyldithiocarbamidsäureäthylester und Phenylhydrazin entsteht zunächst Benzoylphenylthiosemicarbazid, welches beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in das Diphenyl-Mercaptotriazol übergeht (WH., B.). Aus Phenylthiosemicarbazid, Benzaldehyd und $FeCl_3$ (WH., B.). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 187—187,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in heissem Alkohol und Benzol, leicht löslich in wässerigen Alkalien. Wird durch Kochen mit conc. Kalilauge nicht angegriffen und durch frisch gefälltes Mercurioxyd nicht entschwefelt. — Natriumsalz. Leicht löslich in Alkohol. — Silbersalz. Weiss, amorph. Wird durch Kochen nicht zersetzt.

S-Methyläther $C_{15}H_{13}N_3S = N_3C_{14}H_{10}.S.CH_3$. *B.* Aus Benzoyliminodithiocarbonsäuremethylester und Phenylhydrazin (WH., B., *Am.* **27**, 265). Aus 2,3-Diphenyl-5-Mercaptotriazol (s. o.), Natriumäthylat und Methyljodid (WH., B.). Aus Diphenyljodthiobiazolinthiomethan und alkoholischem Ammoniak bei 100° (BUSCH, KAMPHAUSEN, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **67**, 296). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 103—104°. Wird durch conc. wässerige Kalilauge nicht angegriffen. Beim Schmelzen mit KOH entsteht wieder Diphenyl-Mercaptotriazol.

S-Aethyläther $C_{16}H_{15}N_3S = N_3C_{14}H_{10}.S.C_2H_5$. *B.* Aus 2,3-Diphenyl-5-Mercaptotriazol (s. o.), Natriumäthylat und Aethylbromid (WH., BE., *Am.* **27**, 266). Aus Diphenyljodthiobiazolinthioäthan durch alkoholisches Ammoniak bei 100° (BU., SPITTA, *J. pr.* [2] **67**, 242). — Nadeln. Schmelzp.: 99—100°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

S-Benzyläther $C_{21}H_{17}N_3S = N_3C_{14}H_{10}.S.CH_2.C_6H_5$. *B.* Analog dem Methyläther (s. o.) (WH., BE., *Am.* **27**, 266). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 100—100,5°.

S-Benzoylderivat $C_{21}H_{15}ON_3S = N_3C_{14}H_{10}.S.CO.C_6H_5$. *B.* Aus molekularen Mengen 2,3-Diphenyl-5-Mercaptotriazol (s. o.), Natriumäthylat und Benzoylchlorid in Alkohol (WH., BE., *Am.* **27**, 265). — Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 138,5°.

2,3-Diphenyl-1,2,4-Triazolthiol(5)-S-Essigsäureäthylester $C_{18}H_{17}O_2N_3S = N_3C_{14}H_{10}.S.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Farblose Prismen. Schmelzp.: 67° (WH., BE., *Am.* **27**. 266).

Sulfid aus 2,3-Diphenyl-5-Mercaptotriazol, Bis-2,3-Diphenyltriazolylsulfid(5,5') $C_{28}H_{20}N_6S = (N_3C_{14}H_{10}—)_2S$. *B.* Aus 2,3-Diphenyl-5-Mercaptotriazol (s. o.) durch Erhitzen mit Anilin auf 270—300° oder mit p-Toluidin auf ca. 180° (WH., BE., *Am.* **27**, 264). — Röthlichbraune Nadeln. Schmelzp.: 198°.

Disulfid $C_{28}H_{20}N_6S_2 = (N_3C_{14}H_{10}—)_2S_2$. *B.* Aus 2,3-Diphenyl-5-Mercaptotriazol (s. o.), Natriumäthylat und Jod in Alkohol (WH., BE., *Am.* **27**, 265). — Farblose Pyramiden aus Alkohol. Schmelzp.: 174°.

2-p-Tolyl-3-Phenyl-5-Mercaptotriazol $C_{15}H_{13}N_3S = \begin{array}{l} C_6H_5.C:N.C.SH \\ C_7H_7.N\text{——}N \end{array}$. *B.* Aus Benzoyldithiocarbamidsäure-n-Propylester und p-Tolylhydrazin (WH., BE., *Am.* **27**, 267). — Farblose Prismen. Schmelzp.: 170—171°.

3,4-Diphenyl-5-Mercaptotriazol $\begin{array}{l} N.N \\ C_6H_5.C.N(C_6H_5) \end{array} > C.SH$ *und* **Derivate** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1159, sub b.*

7) ***6-Methylphen-1,2,3-Triazin*** $H_3C\cdot C_6H_3\begin{array}{l} \cdot CH:N \\ \cdot N\text{——}N \end{array} = H_3C\cdot C_6H_3\begin{array}{l} :CH.N \\ :N\text{—}N \end{array}$. **4-Oxyderivat** $C_8H_7ON_3 = CH_3.C_6H_3<\begin{array}{l} C(OH).N \\ N\text{——}N \end{array}$. *B.* Durch Oxydation von 5-Methyl-3-Aminoindazol (S. 797) (BAMBERGER, v. GOLDBERGER, *B.* **31**, 2637; *A.* **305**, 370). — Schmelzp.: 228°.

8) ***7-Methylphen-1,2,3-Triazin*** $H_3C.C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}CH.N\\ N\;\;N\end{array}\right.$. **4-Oxyderivat** $C_8H_7ON_3$ = $CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}CO.NH\\ N{=}N\end{array}\right.$ s. **Toluylazimid**, *Hptw. Bd. II, S. 1352.*

9) ***7-Methylphen-1,2,4-Triazin*** $H_3C.C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}:N.CH\\ :N.N\end{array}\right.$. **7-Methyl-2-p-Tolyl-Phentriazon(3), N-p-Tolyl-Toluketodihydro-α-triazin** $C_{15}H_{13}ON_3$ = $H_3C.C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}N{=}CO\\ N.C_6H_4.CH_3\\ N\end{array}\right.$

B. Aus p-Toluolazo-p-Toluidin (Hptw. Bd. IV, S. 1378) und Phosgen in Benzol (BUSCH, HARTMANN, *B.* 32, 2965). — Rothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 168°. Ziemlich leicht löslich. Lösung in conc. Schwefelsäure dunkelroth. Die Salze werden von Wasser zerlegt. Wird von alkoholischer Kalilauge zum N-Carboxäthylderivat, von alkoholischem Ammoniak zum Harnstoff des p-Toluolazo-p-Toluidins (Spl. zu Bd. IV, S. 1378) aufgespalten. Beim Erhitzen mit Anilin auf 130° entsteht das Carbanilido-Aminoazotoluol (Hptw. Bd. IV, S. 1376, Z. 15 v. u.). Durch Reduction entsteht 2-p-Tolyl-3-Ketotetrahydrotolutriazin (S. 797). — $C_{15}H_{13}ON_3.HCl$. Dunkel bordeauxrothe Blättchen (aus alkoholischer Salzsäure + Aether). Schmelzp.: 154°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Anil, p-Tolyl-Phenylimino-Toludihydro-α-triazin $C_{21}H_{18}N_4$ = $H_3C.C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}N{=}C{:}N.C_6H_5\\ N.C_6H_4.CH_3\\ N\end{array}\right.$

B. Aus dem Phenylthioharnstoff des p-Toluolazo-p-Toluidins (Spl. zu Bd. IV, S. 1378) durch HgO in Benzol (B., H., *B.* 32, 2964). — Blauschwarze Blättchen oder Prismen (aus Aether + Petroleumäther). Schmelzp.: 127,5°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich mit blauer Farbe, die auf Zusatz von Säuren in Weinroth übergeht. Durch Reduction mit H_2S in Benzol entsteht das Anil des 2-p-Tolyl-3-Ketotetrahydrotolutriazins (S. 797). — $(C_{21}H_{18}N_4)_2.3HCl$. Braunrothe Nadeln. Schmelzp.: 95°. Leicht löslich. — $(C_{21}H_{18}N_4.HCl)_2PtCl_4$. Bronceglänzende braune Blättchen, die gegen 250° unter Schwärzung erweichen und oberhalb 260° schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, kaum löslich in Wasser. — **Pikrat** $C_{21}H_{18}N_4.C_6H_3O_7N_3$. Dunkelblaue Nadeln, die sich gegen 180° grün färben und bei 204° schmelzen. Sehr wenig löslich in Alkohol und Wasser.

p-Tolil $C_{22}H_{20}N_4$ = $H_3C.C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}N{=}C{:}N.C_6H_4.CH_3\\ N.C_6H_4.CH_3\\ N\end{array}\right.$

B. Durch Einwirkung von HgO auf den in Benzol gelösten p-Tolylthioharnstoff des p-Toluolazo-p-Toluidins (Spl. zu Bd. IV, S. 1378) (B., H., *B.* 32, 2967). — Blauschwarze, schwach kupferglänzende Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 147°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$. Säuren färben die blauen Lösungen weinroth. — $(C_{22}H_{20}N_4)_2.3HCl$. Dunkelbordeauxrothe Nadeln. Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{22}H_{20}N_4.HCl)_2PtCl_4$. Dunkelrothe, matt bronceglänzende Blättchen. Sehr wenig löslich in Alkohol und Wasser. — **Pikrat** $C_{22}H_{20}N_4.C_6H_3O_7N_3$. Metallisch glänzende, tief violettblaue, flache Nadeln, die sich von 175° ab zersetzen und bei 216° schmelzen. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

10) ***2-Aminochinazolin*** $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}N{=}C.NH_2\\ CH{:}N\end{array}\right.$. Als **4-Oxy-2-Aminochinazolin** $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}N{=}C.NH_2\\ C(OH){:}N\end{array}\right.$ *kann das* **o-Benzglykocyamidin**, *Hptw. Bd. II, S. 1255 aufgefasst werden, als Derivate desselben das* **Carboxylphenylbenzglykocyamidin, α- und β-Methyl-o-Benzglykocyamidin**, *im Hptw. Bd. II, S. 1255–1256.*

2-Anilino-3-Phenyl-Chinazolon(4) $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}N{=}C.NH.C_6H_5\\ CO.N.C_6H_5\end{array}\right.$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1158, Z. 17 v. u. und Spl. Bd. IV, S. 809–810.*

2-Methylanilino-3-Phenyl-Chinazolon(4) $C_{21}H_{17}ON_3$ = $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}N{=}C.N(CH_3).C_6H_5\\ CO.N.C_6H_5\end{array}\right.$.

B. Durch Erhitzen von 2-Chlor-3(N)-Phenyl-4-Ketodihydrochinazolin mit Monomethylanilin (MAC COY, *Am.* **21**, 162). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 123°.

Carbanilsäurederivat des 2-Anilino-3-Phenyl-Chinazolons(4) $C_{27}H_{20}O_2N_4$ = $C_{20}H_{14}ON_3.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus dem 2-Anilino-3-Phenylchinazolon(4) (vgl. S. 808) und Phenylisocyanat bei 150° (M. C., *Am.* **21**, 155). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127°. Zerfällt bei 130° in die Componenten.

11) ***3-α-Pyridyl-Pyrazol*** $C_5H_4N.C{=}CH{-}CH{=}N{-}NH$ (Pyridinring mit N.NH.CH / C——CH). **1-Phenyl-3-α-Pyridylpyrazolon(5)** $C_{14}H_{11}ON_3$ = $C_5H_4N.C(=N.N(C_6H_5).CO){-}CH_2$. *B.* Aus α-Pyridoylessigester in verdünnter Essigsäure suspendirt, und Phenylhydrazin beim gelinden Erwärmen (PINNER, *B.* **34**, 4239). — Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 179°.

12) ***3-γ-Pyridyl-Pyrazol*** $NC_5H_4.C$ (N.NH.CH / C——CH). **1-Phenyl-3-γ-Pyridylpyrazolon(5)** $C_{14}H_{11}ON_3$ = $NC_6H_4.C$ (N.N(C_6H_5).CO / C——CH_2). *B.* Aus γ-Pyridoylessigester und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (PINNER, *B.* **34**, 4250). — Krystalle aus Methylalkohol. Schmelzpunkt: 215°.

13) ***Base*** (Pyridinring mit ·CH——N / ·C(CH_3):N). **2-Acetylpyridincarbonsäure(3)-Phenylhydrazonanhydrid** $C_{14}H_{11}ON_3$ = (Pyridinring mit ·CO.N.C_6H_5 / ·C=N, CH_3) s. *Hptw. Bd. IV, S. 156.*

14) ***2-Methylcopazolin*** (Pyridinring mit ·N=C.CH_3 / ·CH:N). **2-Methyl-4-Oxycopazolin** $C_8H_7ON_3$ = (Pyridinring mit ·N=C.CH_3 / ·CO.NH). *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen gleicher Mengen 3-Aminopyridincarbonsäure(4) und Acetamid auf 210° (GABRIEL, COLMAN, *B.* **35**, 2840). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 288°. Sublimirbar. Leicht löslich in Säuren und Alkalien.

15) ***C-Phenyl-1,2,3-Triazol*** $C_6H_5.C.NH$ / $HC{-}N$ >N bezw. desmotrope Formen. **1,5-Diphenyl-1,2,3-Triazol** $C_{14}H_{11}N_3$ = $C_6H_5.C.N(C_6H_5)$ / HC——N >N. *B.* Durch Erhitzen der 4-Carbonsäure (S. 816—817) auf 170—175° (DIMROTH, *B.* **35**, 4048). — Täfelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 113—114°. Schwache Base. — $C_{14}H_{11}N_3.HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Aether). Giebt an der Luft rasch HCl ab.

16) ***Base*** (Benzolring mit ·CH:N / ·N:CH >NH). **Verbindung** $C_{14}H_{11}O_2N_3$ = (Benzolring mit ·CO.N.C_6H_5 / ·NH.CO >NH). *B.* Aus a,a-o-Aminobenzoylphenylhydrazin (S. 427) durch Phosgen in Chloroformlösung (RUPE, RÖSLER, *A.* **301**, 93). — Nadeln aus Chloroform. Schmelzp.: 218—219°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in heissem Wasser. Wird beim Kochen mit Natronlauge zum Theil zersetzt, durch Säuren nicht verändert.

Verbindungen $C_8H_7ON_3$ (*S. 1158*). c) *Derivate der Verbindung $C_6H_4<^{N=C.NH_2}_{CO.NH}$ (*S. 1158*). ***2-Phenylimino-3-(N)-Phenyl-4-Ketotetrahydrochin-**

azolin $C_{20}H_{15}ON_3 = C_6H_4<^{NH.C:N.C_6H_5}_{CO.N.C_6H_5}$ (*S. 1158*). *B.* Durch Lösen von 2-Chlor-3-Phenyl-4-Ketodihydrochinazolin (S. 598) in Anilin und Erwärmen (MAC COY, *Am.* **21**, 153). — Durch folgeweise Methylirung und Abspaltung von Anilin entsteht 1-Methyl-3-Phenyldiketotetrahydrochinazolin (S. 599) (M. C., *Am.* **21**, 157).

Derivate *s. S. 808–809.*

d) Nikotenylazoximäthenyl $NC_5H_4.C<^{N.O}_{N}>C.CH_3$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 145.*

e) 5-Amino-2-Phenyl-Oxbiazol $C_6H_5.C<^{N.N}_{O}>C.NH_2$. **Diphenyl-Phenyl-iminooxbiazolin** $C_6H_5.C<^{N.N(C_6H_5)}_{O}>C:N.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 675, Z. 12 v. u.*

Verbindungen $C_8H_7N_3S$ (*S. 1158–1159*). a) *5-Amino-2-Phenyl-Thiobiazol $C_8H_7N_3S = C_6H_5.C<^{N.N}_{S}>C.NH_2$ (*S. 1158, Z. 7 v. u. bis S. 1159, Z. 18 v. o.*). *B.* Durch Oxydation von Benzalthiosemicarbazid (Spl. Bd. III, S. 82) mit wässeriger Ferrichloridlösung bei 80–90° (YOUNG, EYRE, *Soc.* **79**, 57). — Mikroskopische hexagonale Platten (aus 50%igem Alkohol). Schmelzp.: 222–223°. — $C_8H_7N_3S.HCl.H_2O$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 213–214°.

5-Methylamino-2-Phenylthiobiazol $C_9H_9N_3S = C_6H_5.C<^{N.N}_{S}>C.NH.CH_3$. *B.* Durch Oxydation von Benzal-4-Methylthiosemicarbazid (Hptw. Bd. III, S. 40, Z. 18 v. o.) mit Ferrichlorid (Y., E., *Soc.* **79**, 59). — Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 183–184°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Wasser. — $(C_9H_9N_3S)_2.H_2PtCl_6$. Schmelzp.: 208–209°.

5-Imino-4-Methyl-2-Phenylthiobiazolin $C_9H_9N_3S = C_6H_5.C<^{N.N(CH_3)}_{S}>C:NH$. *B.* Aus Amino-Phenylthiobiazol und CH_3J in Methylalkohol bei 100° (1 Stunde) (Y., E., *Soc.* **79**, 59). — Oel. — Chlorhydrat. Schmelzp.: 218–219°. — $(C_9H_9N_3S)_2.H_2PtCl_6$. Schmelzp.: 217–218°. — Jodhydrat. Prismen. Schmelzp.: 245–246°.

***5-Phenylamino-2-Phenylthiobiazol** $C_{14}H_{11}N_3S = C_6H_5.C<^{N.N}_{S}>C.NH.C_6H_5$ (*S. 1159, Z. 2 v. o.*). *B.* Aus Benzal-4-Phenylthiosemicarbazid (Hptw. Bd. III, S. 40, Z. 25 v. o.) durch Oxydation mit Eisenchlorid (Y., E., *Soc.* **79**, 60). — $Ag.C_{14}H_{10}N_3S$. Weisser Niederschlag.

2,4-Diphenylthiobiazolon(5)-Anil $C_{20}H_{15}N_3S = C_6H_5.C<^{N——N.C_6H_5}_{S}>C:N.C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von 1-Benzal-2,4-Diphenylthiosemicarbazid (S. 483) mit $FeCl_3$ in Alkohol (BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 332). — Nadeln. Schmelzp.: 184–185°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether und Ligroïn, sehr leicht in Benzol und Chloroform. Indifferent gegen Säuren und Alkalien.

5-Acetylamino-2-Phenylthiobiazol $C_{10}H_9ON_3S = C_6H_5.C<^{N.N}_{S}>C.NH.CO.CH_3$. *B.* Aus Amino-Phenylthiobiazol und Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur (YOUNG, EYRE, *Soc.* **79**, 58). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 276°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol, leicht in Alkalien. — $Ag.C_{10}H_8ON_3S$. Weisser Niederschlag.

5-Methylacetylamino-2-Phenylthiobiazol $C_{11}H_{11}ON_3S = C_6H_5.C<^{N.N}_{S}>C.N<^{CH_3}_{CO.CH_3}$. *B.* Aus Methylamino-Phenylthiobiazol (s. o.) und Essigsäureanhydrid (Y., E., *Soc.* **79**, 60). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 195°.

5-Acetylimino-4-Methyl-2-Phenylthiobiazolin $C_{11}H_{11}ON_3S = C_6H_5.C<^{N.N(CH_3)}_{S}>C:N.CO.CH_3$. *B.* Aus der Silberverbindung des Acetylamino-Phenylthiobiazols (s. o.) und CH_3J in Methylalkohol bei 100° oder aus Imino-Methyl-Phenylthiobiazolin (s. o.) und Essigsäureanhydrid (Y., E., *Soc.* **79**, 59). — Prismatische Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 144°.

b) 3,5-Endothio-5-Phenyl-Dibydro-1,2,4-triazol $C_6H_5.C<^{S—}_{NH}>C$ (mit HN——N). **3,5-Endothio-1,5-Diphenyl-4-Aethyldihydrotriazol** $C_{16}H_{15}N_3S = C_6H_5.C<^{S}_{N(C_2H_5)}>C$ (mit $C_6H_5.N$——N). *B.*

Aus Diphenyljodthiobiazolinthiomethan (S. 482—483) und Aethylamin in Alkohol (BUSCH, KAMPHAUSEN, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **67**, 227). — Gelbliche Rhomboëder. Schmelzp.: 232°. Fast unlöslich in Aether, ziemlich löslich in heissem Alkohol.

3,5-Endothio-1,4,5-Triphenyldihydrotriazol $C_6H_5.\dot{N}$ — $\ddot{N}$ / $C_6H_5.\dot{C}<^{S}_{N(C_6H_5)}>\ddot{C}$ *s. S. 448.*

3,5-Endothio-1,5-Diphenyl-4-o-Tolyldihydrotriazol $C_{21}H_{17}N_3S$ =
$C_6H_5.\dot{N}$ — $\ddot{N}$
$C_6H_5.\dot{C}<^{S}_{N(C_7H_7)}>\ddot{C}$. *B.* Analog der p-Verbindung (s. u.) (B., K., SCH., *J. pr.* [2] **67**, 221). — Gelbe Prismen aus Chloroform-Alkohol. Schmelzp.: 249—250° (unter Zersetzung).

3,5-Endothio-1,5-Diphenyl-4-p-Tolyldihydrotriazol $C_{21}H_{17}N_3S$ =
$C_6H_5.\dot{N}$ — $\ddot{N}$
$C_6H_5.\dot{C}<^{S}_{N(C_7H_7)}>\ddot{C}$. *B.* Aus Endothiodiphenylthiobiazolin (S. 483) und p-Toluidin bei 170—180° (B., K., SCH., *J. pr.* [2] **67**, 220). — Gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt: 301—303° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Chloroform.

3,5-Endothio-4,5-Diphenyl-1-p-Tolyldihydrotriazol $C_{21}H_{17}N_3S$ =
$C_7H_7.\dot{N}$ — $\ddot{N}$
$C_6H_5.\dot{C}<^{S}_{N(C_6H_5)}>\ddot{C}$. *B.* Aus Endothio-Phenyl-p-Tolylthiobiazolin (S. 601) und Anilin bei 150—160° (B., BLUME, *J. pr.* [2] **67**, 258). — Gelbliche Nädelchen (aus Chloroform-Alkohol). Schmelzp.: 340°. Schwer löslich in warmem Alkohol, unlöslich in Aether.

3,5-Endothio-1,5-Diphenyl-4-Benzyldihydrotriazol $C_{21}H_{17}N_3S$ =
$C_6H_5.\dot{N}$ — $\ddot{N}$
$C_6H_5.\dot{C}<^{S}_{N(CH_2.C_6H_5)}>\ddot{C}$. *B.* Aus Endothiodiphenylthiobiazolin (S. 483) oder aus Diphenyljodthiobiazolinthiomethan (S. 482—483) und Benzylamin (Spl. Bd. II, S. 286) (BU., K., SCH., *J. pr.* [2] **67**, 218, 227). — Fast farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: über 250°. Die Nadeln zerfallen beim Liegen in Prismen, die bei erneuter Krystallisation in Blättchen oder Säulen vom Schmelzp.: 136° anschiessen. Kaum löslich in Aether und Benzol, ziemlich löslich in Chloroform. Indifferent gegen Säuren und Alkalien. Durch Einwirkung von CH_3J entsteht 1,5-Diphenyl-4-Benzyl-5-Joddihydrotriazol-3-Thiomethan (S. 799).

Brom-Endothiodiphenylbenzyldihydrotriazol $C_{21}H_{16}N_3SBr$ =
$C_6H_5.\dot{N}$ — $\ddot{N}$ oder $Br.C_6H_4.\dot{N}$ — $\ddot{N}$
$Br.C_6H_4.\dot{C}<^{S}_{N(CH_2.C_6H_5)}>\ddot{C}$ oder $C_6H_5.\dot{C}<^{S}_{N(CH_2.C_6H_5)}>\ddot{C}$. *B.* Aus Bromdiphenylbromthiobiazolinthiomethan (S. 482) und Benzylamin (Spl. Bd. II, S. 286) (BU., K., SCH., *J. pr.* [2] **67**, 238). — Rautenförmige Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 218°.

3,5-Endothio-4-Benzyl-5-Phenyl-1-p-Tolyldihydrotriazol $C_{22}H_{19}N_3S$ =
$C_7H_7.\dot{N}$ — $\ddot{N}$
$C_6H_5.\dot{C}<^{S}_{N(CH_2.C_6H_5)}>\ddot{C}$. *B.* Aus Phenyltolyljodthiobiazolinthiomethan (S. 589) und Benzylamin (Spl. Bd. II, S. 286) (BU., BL., *J. pr.* [2] **67**, 261). — Blättchen oder Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 234°. Unlöslich in Aether, löslich in Chloroform.

3. *Basen $C_9H_9N_3$ (*S. 1159—1162*).

5) ***2-Hydrazino-Chinolin, α-Chinolylhydrazin*** $NC_9H_6.NH.NH_2$ (*S. 1160*). *B.* Neben α-Hydrazochinolin (Spl. zu Bd. IV, S. 1508), durch 6-stdg. Erhitzen von 2 Chlorchinolin (S. 181) mit der vierfachen Menge Hydrazinhydrat auf 140° (MARCKWALD, MEYER, *B.* **33**, 1885). — Krystalle (aus Wasser oder Benzol). Schmelzp.: 134—135°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und Ligroïn. Beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure entsteht Naphtriazol (S. 827). Wird von salpetriger Säure in Naphtetrazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1277) übergeführt. — $(C_9H_9N_3)_2H_2PtCl_6$. Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 170° (unter Zersetzung). — Pikrat $C_9H_9N_3.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 187° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich.

α-Chinolylsemicarbazid $C_{10}H_{10}ON_4$ = $NC_9H_6.NH.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus α-Chinolylhydrazinchlorhydrat und Kaliumcyanat in Wasser (MA., ME., *B.* **33**, 1887). — Krystallwarzen aus Wasser. Schmelzp.: 202°. Ziemlich löslich in heissem Wasser. — $(C_{10}H_{10}ON_4)_2H_2PtCl_6$. Dunkelgelber krystallinischer Niederschlag. — Pikrat $C_{10}H_{10}ON_4.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 189°. Schwer löslich

1-α-Chinolyl-4-Phenylthiosemicarbazid $C_{16}H_{14}N_4S = NC_9H_6.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus α-Chinolylhydrazin und Phenylsenföl in Alkohol oder Benzol (MA., ME., *B.* **33**, 1887). — Gelbliche Krystalle mit $1H_2O$ aus Alkohol, die bei 106° schmelzen, dann erstarren und bei 260° von neuem schmelzen. Leicht löslich in Alkohol. Lässt sich durch Trocknen bei 100° in die wasserfreie Verbindung überführen. Letztere bildet dunkelgelbe Krystalle aus Benzol, die unscharf bei 144° schmelzen, dann sofort wieder erstarren und bei 260° abermals schmelzen, und geht durch Liegen an der Luft oder Umkrystallisiren aus 95%igem Alkohol in das Hydrat über. Spaltet beim Erhitzen auf 150° Anilin ab und geht in Naphtriazolylmercaptan (S. 827) über. — **Pikrat** $C_{16}H_{14}N_4S.C_6H_3O_7N_3$. Kryställchen. Schmelzp.: 168—169°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Oxal-α-Chinolylhydrazidsäureäthylester $C_{13}H_{13}O_3N_3 = NC_9H_6.NH.NH.CO.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Stehenlassen eines Gemisches von α-Chinolylhydrazin und Oxalsäure-Diäthylester (Spl. Bd. I, S. 279) mit Alkohol in der Kälte (MA., ME., *B.* **33**, 1886). — Krystalle. Schmelzp.: 174—175°. Leicht löslich in heissem Alkohol.

Oxaldi-α-chinolylhydrazid $C_{20}H_{16}O_2N_6 = NC_9H_6.NH.NH.CO.CO.NH.NH.C_9H_6N$. *B.* Durch Erhitzen von α-Chinolylhydrazin mit Oxalsäure-Diäthylester (Spl. Bd. I, S. 279) auf 150° (MA., ME., *B.* **33**, 1887). — Krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 251°. Schwer löslich.

Benzal-α-Chinolylhydrazin $C_{16}H_{13}N_3 = NC_9H_6.NH.N:CH.C_6H_5$. Gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 151°. Leicht löslich (MARCKWALD, MEYER, *B.* **33**, 1886). — $(C_{16}H_{13}N_3)_2H_2PtCl_6$. Kryställchen. Schmelzp.: 185—186°. Schwer löslich. — **Dichromat** $(C_{16}H_{13}N_3)_2H_2Cr_2O_7$. Grünlichgelber krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 220° (unter Zersetzung). — **Pikrat** $C_{16}H_{13}N_3.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 198°.

S. 1161, Z. 21 v. o. statt: „348" lies: „356".

11) ***6-Hydrazinochinolin, p-Chinolylhydrazin*** $NC_9H_6.NH.NH_2$. *B.* Durch Reduction (mittels $SnCl_2$) der aus 6-Aminochinolin (S. 608) erhältlichen Diazoverbindung (KNUEPPEL, *A.* **310**, 82). — Das freie Hydrazin krystallisirt nicht und verharzt leicht. — $C_9H_9N_3.HCl$. Krystalle (aus Wasser + Alkohol).

p-Chinolylsemicarbazid $C_{10}H_{10}ON_4 = NC_9H_6.NH.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus salzsaurem p-Chinolylhydrazin (s. o.) und cyansaurem Kalium in wässeriger Lösung (KN., *A.* **310**, 83). — Weisse Nädelchen (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 234°.

Brenztraubensäure-p-Chinolylhydrazon $C_{12}H_{11}O_2N_3 = NC_9H_6.NH.N:C(CH_3).CO_2H$. *B.* Aus salzsaurem p-Chinolylhydrazin (s. o.), Natriumacetat und Brenztraubensäure (Spl. Bd. I, S. 235—236) in wässeriger Lösung (KN., *A.* **310**, 84). — Hellgelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 189°. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $C_{12}H_{11}O_2N_3.HCl$. Orangerothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 201°.

Benzal-p-Chinolylhydrazin $C_{16}H_{13}N_3 = NC_9H_6.NH.N:CH.C_6H_5$. *B.* Aus salzsaurem p-Chinolylhydrazin (s. o.), Benzaldehyd und Natriumacetat in wässeriger Lösung (KNUEPPEL, *A.* **310**, 83). — Gelbrothe Nadeln (aus Wasser). Rubinrothe würfelförmige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 203°.

12) ***Amino-7-Methylchinazolin*** $(H_2N)(CH_3)C_6H_2<\begin{matrix}CH:N\\N{=}CH\end{matrix}$. **Amino-Dioxy-7-Methylchinazolin** $(CH_3)(NH_2)C_6H_2<\begin{matrix}C(OH):N\\N{=}C(OH)\end{matrix}$ s. **Amino-m-Methyl-o-Uraminobenzoyl** *Spl. Bd. II, S. 830.*

13) ***4-Methyl-5-Phenyl-1,2,3-Triazol*** $\begin{matrix}CH_3.C-N\\C_6H_5.C.NH\end{matrix}>N = \begin{matrix}CH_3.C:N\\C_6H_5.C:N\end{matrix}>NH$ u. s. w.

2-Phenylderivat, Methylphenyl-N-Phenylosotriazol $C_{15}H_{13}N_3 = \begin{matrix}CH_3.C:N\\C_6H_5.C.N\end{matrix}>N.C_6H_5$. *B.* Aus dem Acetylderivat des Acetylbenzoyl-α-Phenylhydrazoxims (S. 510) durch Soda (PONZIO, ROSSI, *G.* **30** II, 455). Durch Reduction von Endooxy-Diphenylmethyltriazolin (S. 814) (P., *G.* **30** II, 461). — Weisse Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 37,5—38°. Kp: 355°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

2-p-Bromphenylderivat $C_{15}H_{12}N_3Br = (CH_3)(C_6H_5)C_2N_3.C_6H_4Br$. *B.* Aus dem 2-Phenylderivat (s. o.) durch die berechnete Menge Brom (P., R., *G.* **30** II, 457). Aus Acetylbenzoyl-p-Bromphenylhydrazoxim (S. 510) durch PCl_5 (P., R.). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 97°.

2-p-Jodphenylderivat $C_{15}H_{12}N_3J = (CH_3)(C_6H_5)C_2N_3.C_6H_4J$. *B.* Aus dem 2-Phenylderivat (s. o.) und berechneter Menge Jod und Wasser im Rohre bei 200—210° (P., R.,

G. **30** II, 458). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 106°. Liefert mit HNO_3 Dinitro-Diphenylmethyltriazol (s. u.).

Dinitroderivat des 2,5-Diphenyl-4-Methyl-1,2,3-Triazols $C_{15}H_{11}O_4N_5 = C_{15}H_{11}(NO_2)_2N_3$. *B.* Aus dem 2-Phenylderivat (S. 812) oder dem 2-p-Jodphenylderivat (S. 812) durch Salpetersäure (P., R., *G.* **30** II, 455). — Prismen aus Essigsäure. Schmelzpunkt: 230—231°.

Tetranitroderivat $C_{15}H_9O_8N_7 = C_{15}H_9(NO_2)_4N_3$. *B.* Aus dem 2-Phenylderivat (S. 812) durch rauchende Salpetersäure und conc. Schwefelsäure (P., R., *G.* **30** II, 456). — Gelbe Prismen (aus Eisessig und Aceton). Schmelzp.: 172°.

14) ***3-Benzyl-1,2,4-Triazol*** $\begin{matrix} N.NH.CH \\ C_6H_5.CH_2.C——N \end{matrix}$. **1-Phenyl-3-Benzyl-5-Oxytriazol** $C_{15}H_{13}ON_3 = \begin{matrix} N.N(C_6H_5)C.OH \\ C_6H_5.CH_2.C——N \end{matrix}$. *B.* Aus Phenylessigsäurephenylhydrazid und Harnstoffchlorid in Benzol (RUPE, LABHARDT, *B.* **33**, 244). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 187—189°.

15) ***6,8-Dimethyl-Phen-1,2,3-triazin*** s. Formel I. **6,8-Dimethyl-4-Oxy-β-Phentriazin** $C_9H_9ON_3$ = Formel II. *B.* Durch Oxydation von 3-Amino-5,7-Dimethylindazol (S. 801) (BAMBERGER, v. GOLDBERGER, *B.* **31**, 2637; *A.* **305**, 333). — Nadeln. Schmelzp.: 219—220°. Schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkalien und Ammoniak. Die Lösung kuppelt mit Aminen und Phenolen unter Farbstoffbildung.

Formel I.

$H_3C\cdot$ [Ring] $\cdot CH:N$
$\cdot N{=}N$
CH_3

Formel II.

$H_3C\cdot$ [Ring] $\cdot C(OH):N$
$\cdot N \quad N$
CH_3

16) ***5(3)-Aminophenyl-Pyrazol*** $NH_2.C_6H_4.C_3H_3N_2$. *B.* Durch Reduction von Nitro-5(3)-Phenylpyrazol mit Sn + HCl (BUCHNER, HACHUMIAN, *B.* **35**, 39). — Nadeln aus Wasser. Krystalldrusen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 104°. Kp_{13}: 290—300°. Durch Oxydation entsteht Pyrazol-5(3)-Carbonsäure. — $C_9H_9N_3$.2HCl. Nadeln (aus conc. Salzsäure). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. — $C_9H_9N_3.H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Goldgelbe Nadeln (aus verdünnter Salzsäure). Wird bei 105—110° wasserfrei. — $C_9H_9N_3.H_2SO_4$. Nadeln (aus Wasser oder verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 242° (unter Zersetzung). — Oxalat $(C_9H_9N_3)_2C_2H_2O_4 + H_2O$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 165°. — Pikrat $C_9H_9N_3.C_6H_3O_7N_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Orangegelbe Nädelchen aus Wasser. Wird bei 110° wasserfrei.

Tribomaminophenyl-Pyrazol $C_9H_6N_3Br_3 = NH_2.C_6HBr_3.C_3H_3N_2$(?). *B.* Durch Einwirkung von Brom auf Amino-5(3)-Phenylpyrazol in ätherischer Lösung (B., H., *B.* **35**, 41). — Mikroskopische Nädelchen (aus viel Aether). Schmelzp.: 207°.

Dijodmethylat des N-Methyl-5(3)-Dimethylaminophenyl-Pyrazols $C_{14}H_{21}N_3J_2 = J(CH_3)_3N.C_6H_4.C_3H_2N_2(CH_3)_2J$. *B.* Durch Erhitzen von 5(3)-Aminophenylpyrazol mit CH_3J und Methylalkohol auf 120° (BUCHNER, HACHUMIAN, *B.* **35**, 41). — Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 211°.

5(3)-Acetaminophenyl-Pyrazol $C_{11}H_{11}ON_3 = CH_3.CO.NH.C_6H_4.C_3H_3N_2$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 207° (BUCHNER, HACHUMIAN, *B.* **35**, 40).

Thioharnstoff aus Aminophenylpyrazol $C_{19}H_{16}N_6S = CS(NH.C_6H_4.C_3H_3N_2)_2$. *B.* Durch längeres Kochen einer alkoholischen Lösung von Aminophenylpyrazol mit Schwefelkohlenstoff (B., H., *B.* **35**, 41). — Nadeln. Schmelzp.: 200—202° (unter Zersetzung).

Benzoylaminophenylpyrazol $C_{16}H_{13}ON_3 = C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.C_3H_3N_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 227° (B., H., *B.* **35**, 40).

Benzylidenaminophenylpyrazol $C_{16}H_{13}N_3 = C_6H_5.CH:N.C_6H_4.C_3H_3N_2$. Pulver (aus Alkohol + Wasser). Schmelzp.: ca. 65°. Wird von siedendem Wasser gespalten (BUCHNER, HACHUMIAN, *B.* **35**, 40).

17) ***3-Phenyl-4-Aminopyrazol.*** **Derivat** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1162, Z. 7—16 v. o.; Berichtigungen dazu im Spl. Bd. IV, S. 814.*

18) ***3-Phenyl-5-Aminopyrazol*** bezw. ***3-Phenyl-5-Iminopyrazolin*** $\begin{matrix} C_6H_5.C——N \\ CH:C(NH_2) \end{matrix}\!>\!NH = \begin{matrix} C_6H_5.C——N \\ CH_2.C(:NH) \end{matrix}\!>\!NH$ u. s. w. *B.* Bei der Einwirkung einer ammoniakalischen Lösung von Hydrazinsulfat auf Cyanacetophenon (SEIDEL, *J. pr.* [2]

[illegible]

[illegible]

$C_6H_5C{-}N$ [illegible]

Denvate [illegible] Nr. 4. 2 [illegible]

[illegible] 3,4-Endoxy [illegible] Phenyl-4-Methyl-1.2.3-Triazolin [illegible] NH

3,4-Endoxy-2 5-Diphenyl-4-Methyl-1.2.3-Triazolin [illegible]

B. Aus Acetylbenzoyl-α-Phenylhydrazoxim (Hptw. Bd. IV, S. 7[illegible] [illegible] durch $HgCl$ [illegible] *G.* 30 II, 46[illegible]. — Nadeln aus Petroläther. Schmelzpunkt [illegible] Unlöslich in Wasser [illegible] in organischen Mitteln ohne basische Eigenschaften. Wird durch Zink und Essigsäure auch durch HJ bei 140—150° zu Methyl-[illegible]-Phenyl-[illegible] [illegible] 412 reduziert.

Dinitroderivat [illegible] $= C_{15}H_{11}(NO_2)_2ON_3$. *B.* Aus dem Endoxy-Diphenyl-methyltriazolin [illegible] durch conc. Salpetersäure und Schwefelsäure (P., *G.* 30 II, 462). — Gelbliche Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 200°.

[illegible] α-Aminobenzoylathenylazoxim s. *Hptw.* *Bd. IV, S. 1138.*

4. °Basen $C_{10}H_{11}N_3$ (*S. 1162—1163*).

[illegible] ***°2-Hydrazino-4-Methylchinolin, α-Lepidylhydrazin:*** (*S. 1163*). *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von α-Chlorlepidin mit der fünffachen Menge Hydrazinhydrat auf 150° (Marckwald, Chain, *B.* 33, 1[illegible]). — Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 145—147°. Sehr leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol. — $C_{10}H_{11}N_3.HCl$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser und conc. Salzsäure. — $(C_{10}H_{11}N_3)_2H_2PtCl_6$.

CH_3 … $NH.NH_2$ … N

α-Lepidylsemicarbazid $C_{11}H_{12}ON_4 = NC_9H_5(CH_3).NH.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus salzsaurem α-Lepidylhydrazin (s. o.) und Kaliumcyanat in Wasser (M., Ch., *B.* **33**, 1896). — Gelbe Krystalle aus viel Alkohol. Schmelzp.: 215°. Sehr wenig löslich.

1-α-Lepidyl-4-Phenylthiosemicarbazid $C_{17}H_{16}N_4S = NC_9H_5(CH_3).NH.NH.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus α-Lepidylhydrazin und Phenylsenföl in Alkohol (M., Ch., *B.* **33**, 1896). — Gelbe Kryställchen. Spaltet beim Erhitzen auf 180° Anilin ab unter Bildung von Methylnaphtriazolylmercaptan (S. 827). Leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol.

Brenztraubensäure-α-Lepidylhydrazon $C_{14}H_{13}O_2N_3 = NC_9H_5(CH_3).NH.N:C(CH_3).CO_2H$. Krystalle mit $3H_2O$ aus Essigsäure, die bei 105° wasserfrei werden und dann bei 215° schmelzen. Leicht löslich in heissem Alkohol (M., Ch., *B.* **33**, 1896).

Benzal-α-Lepidylhydrazin $C_{17}H_{15}N_3 = NC_9H_5(CH_3).NH.N:CH.C_6H_5$. Krystalle. Schmelzp.: 150°. Leicht löslich in heissem Alkohol (Marckwald, Chain, *B.* **33**, 1896). — $(C_{17}H_{15}N_3)_2H_2Cr_2O_7$. Gelbe Kryställchen.

6) ***3-Phenäthyl-1,2,4-Triazol*** $\begin{matrix} N:C(CH_2.CH_2.C_6H_5) \\ HN \quad\quad\quad CH \end{matrix}\!\!>\!N$ (*S. 1163*). **1-Phenyl-3-β-Phenäthyl-5-Oxytriazol** $C_{16}H_{15}ON_3 = \begin{matrix} N:C(CH_2.CH_2.C_6H_5) \\ C_6H_5.N\text{———}CO \end{matrix}\!\!>\!NH$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von Hydrocinnamoylphenylhydrazin mit Harnstoffchlorid in Benzol (Rupe, Metz, *B.* **36**, 1102). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 182—183°. Leicht löslich in heissem Alkohol und in Ammoniak, schwerer in siedendem Wasser und Benzol, schwer in Ligroïn. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung tief orangeroth.

1-Phenyl-3-β-Phenäthyl-5-Acetoxytriazol $C_{18}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5.N_3C_2(C_6H_5.CH_2.CH_2)(O.CO.CH_3)$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 109°. Wird von siedendem Wasser innerhalb 25 Minuten verseift (R., M., *B.* **36**, 1102).

8) ***1,3,6-Triaminonaphtalin*** $C_{10}H_5(NH_2)_3$. *B.* Durch Erhitzen von 1,6-Dioxynaphtalinsulfonsäure(3) mit NH_3 und NH_4Cl auf 160—180° (Kalle & Co., D.R.P. 89061; *Frdl.* **IV**, 599). — Sehr leicht löslich in Wasser. Nitrit färbt die saure Lösung tief braun. — Sulfat. Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser.

9) ***1,3,7-Triaminonaphtalin*** $C_{10}H_5(NH_2)_3$. *B.* Durch Erhitzen von 6-Aminonaphtol(2)-Sulfonsäure(4) mit NH_3 und NH_4Cl auf 160—180° (Kalle & Co., D.R.P. 90905; *Frdl.* **IV**, 600). — Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Salpetrige Säure färbt die wässerige Lösung tief braun, $FeCl_3$ violettblau, Dichromat oder Chlorkalk violettroth. — Chlorhydrat. Blättchen aus Wasser. — Sulfat. Krystallwarzen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

10) ***4-Hydrazino-2-Methylchinolin, γ-Chinaldylhydrazin:*** NH.NH₂ … CH₃ … N

B. Durch 5-stdg. Erhitzen von γ-Chlorchinaldin mit seinem dreifachen Gewicht Hydrazinhydrat auf 150° (Marckwald, Chain, *B.* **33**, 1898). — Sternförmige Aggregate aus Wasser. Schmelzp.: 117—118°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Benzol. — $C_{10}H_{11}N_3.HCl$. *B.* Durch Eindampfen einer salzsauren γ-Chinaldylhydrazinlösung. Krystalle. — $C_{10}H_{11}N_3.2HCl$. *B.* Durch Fällen einer alkoholischen Lösung des Hydrazins mit conc. Salzsäure. Kryställchen. Geht bei 100° sofort, über Kali langsam in das HCl-ärmere Salz (s. o.) über.

1-γ-Chinaldyl-4-Phenylthiosemicarbazid $C_{17}H_{16}N_4S = NC_9H_5(CH_3).NH.NH.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus γ-Chinaldylhydrazin und Phenylsenföl in Alkohol (M., Ch., *B.* **33**, 1899). — Schmelzp.: 189°. Leicht löslich in heissem Alkohol.

Brenztraubensäure-γ-Chinaldylhydrazon $C_{13}H_{13}O_2N_3 = NC_9H_5(CH_3).NH.N:C(CH_3).CO_2H$. Gelbliche Kryställchen. Schmelzp.: 197°. Leicht löslich in heissem Alkohol (M., Ch., *B.* **33**, 1899).

Benzal-γ-Chinaldylhydrazin $C_{17}H_{15}N_3 = NC_9H_5(CH_3).NH.N:CH.C_6H_5$. Gelbliche Kryställchen. Schmelzp.: 161—162°. Leicht löslich in heissem Alkohol (Marckwald, Chain, *B.* **33**, 1899). — Pikrat $C_{17}H_{15}N_3.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 130°.

11) ***3-Benzyl-5-Methyl-1,2,4-Triazol.*** **N-Phenyl-Ketoderivat** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1119, Z. 16 v. o.*

12) ***3-p-Tolyl-5-Aminopyrazol*** $NH\!<\!\begin{matrix} N \quad\quad C.C_6H_4.CH_3 \\ C(NH_2):CH \end{matrix} = NH\!<\!\begin{matrix} N \quad\quad C.C_6H_4.CH_3 \\ C(:NH).CH_2 \end{matrix}$.

1-Phenylderivat, 1-Phenyl-3-p-Tolyl-5-Iminopyrazolin $C_{16}H_{15}N_3 = C_6H_5.N\!<\!\begin{matrix} N \quad\quad C.C_6H_4.CH_3 \\ C(:NH).CH_2 \end{matrix}$. *B.* Bildet sich aus seinem Isomeren, dem Phenylhydrazon

des p-Toluylacetonitrils, durch Lösen in Eisessig oder Erhitzen über den Schmelzpunkt (SEIDEL, *J. pr.* [2] **58**, 141). — Blättchen. Schmelzp.: 169°.

Verbindung $C_{32}H_{27}N_7$. *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenyl-p-Tolyl-Iminopyrazolin (s. o.) (S., *J. pr.* [2] **58**, 145). — Gelber Körper. Leicht löslich in Alkohol, Aether, heissem Benzol, Essigester und Eisessig. Schmelzp.: 212°.

Nitrosoderivat des 1-Phenyl-3-p-Tolyl-5-Iminopyrazolins (vgl. S. 815—816) $C_{16}H_{14}ON_4$. Rother Körper. Schmelzp.: 232° (S., *J. pr.* [2] **58**, 145).

12) ***Aziminotetrahydronaphtalin*** $C_{10}H_{10}<^{NH}_{N}>N$. **N-Phenyl-Aethoxyderivat**

$C_{18}H_{19}ON_3$ =
CH₂ — C(O.C₂H₅).
H₂C   C   CH
H₂C   C   C.N.C₆H₅
CH₂   C
N — N

s. Hptw. Bd. IV, S. 1576, Z. 7 v. u.

Verbindungen $C_{10}H_{11}ON_3$. a) **p-Tolubenzyltriazoxol** $\begin{matrix} CH_3.C_6H_4.CH_2.C.O.NH \\ N.CH:N \end{matrix}$. **Derivate** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1119, sub Nr.* **5**.

b) **p-Tolubenzyl-Isotriazoxol** $\begin{matrix} CH_3.C_6H_4.CH_2.C.CH:N \\ N.O.NH \end{matrix}$. **Derivate** *s. S. 770 bis 771, sub Nr.* **5**, *2.*

2-Styryl-5-Amino-Thiobiazolin $C_{10}H_{11}N_3S = \begin{matrix} N—NH \\ H_2N.C.S.CH.CH:CH.C_6H_5 \end{matrix}$.

2-Styryl-3-Phenyl-5-Anilino-Thiobiazolin $\begin{matrix} N—N.C_6H_5 \\ C_6H_5.NH.C.S.CH.CH:CH.C_6H_5 \end{matrix}$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 686, Z. 2 v. u.*

5. 3-Methyl-4-Benzyl-5-Aminopyrazol $C_{11}H_{13}N_3 = \begin{matrix} N.NH.C.NH_2 \\ H_3C.C——C.CH_2.C_6H_5 \end{matrix}$.

Keto-derivate *s. S. 769—770, sub Nr.* **3a**.

6. 6-Aminoisobutyl-4,4-Dimethyl-2-Phenyl-Dihydropyrimidin $C_{16}H_{23}N_3$ =

C — CH₂.C(CH₃)₂.NH₂
HC   N
(CH₃)₂C   C.C₆H₅
NH

6-Benzoylaminoisobutyl-4,4-Dimethyl-2-Phenyl-Dihydropyrimidin $C_{23}H_{27}ON_3 = N_2C_4H_2(CH_3)_2(C_6H_5)[CH_2.C(CH_3)_2.NH.CO.C_6H_5]$. *B.* Aus Benzamidin und Phoron durch 20 Minuten andauerndes Erhitzen auf 160—170° (W. TRAUBE, SCHWARZ, *B.* **32**, 3172). — Vierseitige Prismen aus Alkohol, die bei 203° sintern und bei 213° schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $C_{23}H_{27}ON_3.HCl + H_2O$. Sechsseitige Prismen aus Wasser, die bei 150° sintern, bei 165° schmelzen und sich einige Grade höher zersetzen.

*Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-9}N_3$ (*S. 1163—1165*).

I. *Säuren $C_9H_7O_2N_3$ (*S. 1163—1165*).

S. 1164, Z. 13 v. o. füge hinzu: „*Schmelzp.: 176° (Zersetzung) (Young, Soc.* **67**, *1069*)".

3) ***5-Phenyl-1,2,3-Triazolcarbonsäure(4)*** $\begin{matrix} C_6H_5.C.NH \\ HO_2C.C—N \end{matrix}>N$ bezw. desmotrope Formen. *Die im Hptw. S. 1165, Z. 1 v. o. aufgeführte* Säure $C_{15}H_{11}O_2N_3$ von MICHAEL, LUSUR und HIGBEE, *Am* **20**, 393, *ist wahrscheinlich* **3,5-Diphenyl-1,2,3-Triazolcarbonsäure(4)** $\begin{matrix} C_6H_5.C——N \\ HO_2C.C.N(C_6H_5) \end{matrix}>N$ (DIMROTH, *B.* **35**, 4043).

1,5-Diphenyl-1,2,3-Triazolcarbonsäure(4) $C_{15}H_{11}O_2N_3 = \begin{matrix} C_6H_5.C.N(C_6H_5) \\ HO_2C.C——N \end{matrix}>N$. *B.* Aus Benzoylessigester (Spl. Bd. II, S. 958) und Diazobenzolimid (S. 786) in Natriumäthylatlösung (D., *B.* **35**, 4046). — Nadeln (aus verdünntem Methyl- oder Aethyl-Alkohol).

Schmelzp.: 164—165°. — $Na.C_{15}H_{10}O_2N_3 + 3^1/_2 H_2O$. Nädelchen aus Wasser. Schwer löslich in Natronlauge, leicht in Wasser. — $Ba(C_{15}H_{10}O_2N_3)_2 + 5H_2O$. Nädelchen aus Wasser. Löslich in Alkohol und heissem Benzol. — $Cu(C_{15}H_{10}O_2N_3)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Hellblaue Nadeln. Fast unlöslich in Wasser.

Methylester $C_{16}H_{13}O_2N_3 = C_{15}H_{10}N_3O_2.CH_3$. Warzenförmige Kryställchen (aus Methyl- oder Aethyl-Alkohol). Schmelzp.: 185—186° (D., *B.* **35**, 4048).

Aethylester $C_{17}H_{15}O_2N_3 = C_{15}H_{10}N_3O_2.C_2H_5$. Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 134—135°. Leicht löslich in Alkoholen, schwerer in Ligroïn und Aether (D., *B.* **35**, 4048).

Ia. Amino-Oxychinoxalincarbonsäure $C_9H_7O_3N_3$. Ureïd *s. Hptw. Bd. IV, S. 1164, Z. 1 v. o.*

Ib. Nikotenylazoximpropenylcarbonsäure $C_{10}H_9O_3N_3 = NC_5H_4.C{<}^{N.O}_{N}{>}C.CH_2.CH_2.CO_2H$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 145.*

Ic. 4-Benzoylazimidolcarbonsäure $C_{10}H_7O_4N_3$ = $HO_2C.C.N(OH).N$ / $C_6H_5.CO.C$———N. *B.* Aus 5-Methyl-4-Benzoyl-1-Oxy-1,2,3-Triazol (S. 771) durch Oxydation mittels alkalischer $KMnO_4$-Lösung in der Wärme (WOLFF, *A.* **325**, 167). — Farblose tafelförmige Krystalle (aus Wasser + conc. Salzsäure). Schmelzp.: 126—127° (unter Gasentwickelung). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, sehr wenig in conc. Salzsäure. Färbt sich in wässeriger Lösung mit $FeCl_3$ gelbroth.

3. 3-Oxy-5-Phenyltriazolpropionsäure(1) $C_{11}H_{11}O_3N_3$ = $N.CH(CH_3).CO_2H$ / N $C.C_6H_5$ / $HO.C$—N = $N.CH(CH_3).CO_2H$ / HN $C.C_6H_5$ / OC—N.

B. Durch Erwärmen von Benzoylsemicarbazinopropionsäure, deren Ester oder Nitril mit 10%iger Kalilauge (BAILEY, ACREE, *B.* **33**, 1525). — Krystalle mit $1H_2O$ (aus verdünntem Alkohol), die bei 105—110° wasserfrei werden, sich gegen 225° röthen und unter Zersetzung bei 239—240° schmelzen. Löslich in ca. 1300 bis 1400 Thln. kaltem Wasser. Mit $FeCl_3$ entsteht eine weinrothe Färbung. Löst sich in 40%igem Formaldehyd zu 2-Oxymethyl-5-Phenyltriazolon(3)-Propionsäure(1) (S. 818). — $NH_4.C_{11}H_{10}O_3N_3 + H_2O$. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 177° (unter Zersetzung). Dissociirt bei kurzem Kochen mit Alkohol. — $Ca(C_{11}H_{10}O_3N_3)_2 + 10H_2O$. Mikroskopische Nadeln aus Wasser. Verliert im Vacuum 5 Mol. H_2O; wird bei 110° völlig wasserfrei. — $Ba.C_{11}H_9O_3N_3 + 3H_2O$. Prismen aus Wasser. — $Pb.C_{11}H_9O_3N_3$. Unlöslicher Niederschlag. — $C_{11}H_{11}O_3N_3.HCl$. Nadeln. Schmilzt bei 102° unter Entwickelung von HCl. Wird von Wasser zerlegt.

Methylester $C_{12}H_{13}O_3N_3$ = $N.CH(CH_3).CO_2.CH_3$ / N $C.C_6H_5$ / $HO.C$—N bezw. $N.CH(CH_3).CO_2.CH_3$ / HN $C.C_6H_5$ / OC—N. *B.* Die α- oder Enol-Form entsteht durch Kochen der Säure mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure (B., A., *B.* **33**, 1529). — Nadeln aus Wasser. Schmilzt, langsam erhitzt, bei 171° nach vorhergehendem Erweichen, in ein heisses Bad eingetaucht dagegen bei 157°, erstarrt alsbald wieder und verflüssigt sich von neuem bei 170—171°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, weniger in Alkohol und heissem Wasser. Giebt mit $FeCl_3$ eine intensiv kirschrothe Färbung. — Die β- oder Keto-Form bildet sich durch Erhitzen der Enolform (s. o.) auf 171° (B., A.). — Nadelbüschel aus Alkohol. Schmelzp.: 173—174°. Färbt sich mit $FeCl_3$ fast gar nicht. Geht durch Kochen mit Wasser, unter Stärkerwerden der $FeCl_3$-Reaction, in eine bei 163—165° schmelzende Keto-Enol-Mischform über.

Aethylester $C_{13}H_{15}O_3N_3 = (HO)(C_6H_5)C_2N_3.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch 6-stdg. Kochen der Säure mit dem 15-fachen ihres Gewichtes 3%iger alkoholischer Salzsäure (B., A., *B.* **33**, 1527). — Schmelzp.: 171—173°. Leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Aether. Die alkoholische Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ roth; einmal geschmolzener Ester färbt sich nur sehr schwach. — $Na.C_{13}H_{14}O_3N_3$. *B.* Durch Erwärmen des Esters mit Bicarbonatlösung. Durch Auflösen von Natrium in der Chloroformlösung des Esters. Sehr hygroskopische Masse (aus Alkohol + Aether). —

$Ag.C_{13}H_{14}O_3N_3$. Lichtgelbe Masse. Schmilzt nach vorhergehendem Erweichen bei 198° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in heissem Alkohol.

Amid $C_{11}H_{12}O_2N_4 = (HO)(C_6H_5)C_2N_3.CH(CH_3).CO.NH_2$. Nadeln, die sich bei 240° röthen und bei 274° unter Gasentwickelung schmelzen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol (B., A., *B.* **33**, 1530).

3-Methoxy-5-Phenyltriazolpropionsäureäthylester $C_{14}H_{17}O_3N_3 = (CH_3O)(C_6H_5)C_2N_3.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 3-Oxy-5-Phenyltriazolpropionsäure-Aethylesters (S. 817) mit CH_3J oder aus diesem Ester selbst mit Diazomethan (B., A., *B.* **33**, 1529). — Oel. Entwickelt beim Erhitzen mit Salzsäure CH_3Cl.

2-Oxymethyl-5-Phenyltriazolon(3)-Propionsäure(1) $C_{12}H_{13}O_4N_3$ =

```
          N.CH(CH3).CO2H
HO.CH2.N⟋   ⟍C.C6H5
      OC——N
```

B. Durch Lösen von 3-Oxy-5-Phenyltriazolpropionsäure in 40%iger Formaldehydlösung (B., A., *B.* **33**, 1527). — Mikroskopische prismatische Platten mit $1H_2O$. Schmilzt bei 242° unter Abspaltung von Formaldehyd.

3-Acetoxy-5-Phenyltriazolpropionsäureäthylester $C_{15}H_{17}O_4N_3 = (CH_3.CO.O)(C_6H_5)C_2N_3.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 79°. Unlöslich in kaltem Wasser (BAILEY, ACREE, *B.* **33**, 1528).

3-Benzoyloxy-5-Phenyltriazolpropionsäureäthylester $C_{20}H_{19}O_4N_3 = (C_6H_5.CO.O)(C_6H_5)C_2N_3.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. Schmelzp.: 78—79° (B., A., *B.* **33**, 1529).

*Ketone der Basen $C_nH_{2n-9}N_3$ (*S. 1165—1166*).

1. *3-Aceto-Phen-1,2,4-triazin, α-Phentriazyl-Methylketon $C_9H_7ON_3$ =

$C_6H_4<\begin{matrix}N:N\\N:C.CO.CH_3\end{matrix}$ (*S. 1165*). Liefert mit Zinnchlorür eine farblose Base (kleine Prismen. Schmelzp.: 165°) (BAMBERGER, DE GRUYTER, *J. pr.* [2] **64**, 232).

2. *3-Benzoyl-Phen-1,2,4-triazin, α-Phentriazyl-Phenylketon $C_{14}H_9ON_3$ =

$C_6H_4<\begin{matrix}N:N\\N:C.CO.C_6H_5\end{matrix}$ (*S. 1165—1166*). *Darst.*: BAMBERGER, WITTEN, *J. pr.* [2] **65**, 146.

3. *Benzoylamidrazon $C_{14}H_{13}ON_3 = C_6H_5.CO.C(:N.NH.C_6H_5).NH_2$ (*S. 1166*).

***Acetylbenzoylamidrazon** $C_{16}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5.CO.C(N_2H.C_6H_5).NH.CO.CH_3$ (*S. 1166*). *B.* Aus Benzoylamidrazon und lauwarmem Acetanhydrid (BAMBERGER, WITTEN, *J. pr.* [2] **65**, 148).

H. *Basen $C_nH_{2n-11}N_3$ (*S. 1166—1170*).

1. *Basen $C_9H_7N_3$ (*S. 1166*).

2) ***5-Phenyl-1,2,4-Triazin*** $\begin{matrix}C_6H_5.C:CH.N\\N:CH.N\end{matrix}$. **5-Phenyl-3-Oxytriazin** $C_9H_7ON_3$ = $\begin{matrix}C_6H_5.C{=}CH-N\\N:C(OH).N\end{matrix}$. *B.* Aus Acetophenonazocarbonamid beim Kochen mit Natronlauge oder conc. Kaliumcarbonatlösung (WOLFF, *A.* **325**, 152). — Schwach gelblich gefärbte Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 234°. Schwer löslich in Aether, Benzol, kaltem Alkohol und Wasser, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, leicht in conc. Salzsäure, unzersetzt löslich in überschüssiger Sodalösung. Färbt sich mit Eisenchloridlösung nicht charakteristisch.

2. *Basen $C_{10}H_9N_3$ (*S. 1166—1167*).

S. 1166, Z. 20 v. u. statt: „1:2:4" lies: „1:3:4".

2) ****3-Styryl-1,2,4-Triazol*** $C_6H_5.CH:CH.C<\begin{matrix}N.NH\\N\end{matrix}>CH$ (*S. 1166—1167*). **3-Styryl-5-Oxytriazol** $C_{10}H_9ON_3 = C_6H_5.CH:CH.C<\begin{matrix}N.NH\\N\end{matrix}>C.OH$. *B.* Aus Zimmtaldehydsemicarbazon durch Eisenchlorid in Alkohol bei 140° (YOUNG, WITHAM, *Soc.* **77**, 230). —

Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). Schmelzp.: 311—312°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Wasser. — $Ag.C_{10}H_8ON_3$ und $Ag_2.C_{10}H_7ON_3$. Gelbe Niederschläge.

3-Styryl-1-Methyl-5-Oxytriazol $C_{11}H_{11}ON_3$ = $C_6H_5.C_2H_2.C\langle$N.N(CH₃), N$\rangle$C.OH [ring: N.N(CH_3) above, C_6H_5.C_2H_2.C——N below, >C.OH]. *B.* Aus Zimmtaldehyd-2-Methylsemicarbazon durch Erhitzen mit Eisenchlorid (Y., Oates, *Soc.* **79**, 666). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 204—205°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Alkalien. Die alkalische Lösung reducirt Fehling'sche oder $AgNO_3$-Lösung nicht. — $Ag(C_{11}H_{10}ON_3)$. Gelbe Fällung.

***3-Styryl-2-Phenyl-5-Oxytriazol** $C_{16}H_{13}ON_3$ = $C_6H_5.CH:CH.C<^{N(C_6H_5).N}_{N\text{———}}>C.OH$ (*S. 1166, Z. 2 v. u.*). Liefert bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung neben Benzoësäure die Phenyloxytriazolcarbonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1113) (Y., *Soc.* **71**, 811).

Monacetyl-Styryloxytriazol $C_{12}H_{11}O_2N_3$ = $C_{10}H_8(CO.CH_3)ON_3$. *B.* Aus 3-Styryl-5-Oxytriazol (S. 818—819) durch Essigsäureanhydrid + Natriumacetat, neben der Diacetylverbindung (s. u.) (Y., W., *Soc.* **77**, 231). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 241—242°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in siedendem Aether und siedendem Petroleumäther.

Acetylderivat des 3-Styryl-1-Methyl-5-Oxytriazols (vgl. unten) $C_{13}H_{13}O_2N_3$. Krystalle. Schmelzp.: 88—89°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol (Y., O.).

Diacetyl-Styryloxytriazol $C_{14}H_{13}O_3N_3$ = $C_{10}H_7(CO.CH_3)_2ON_3$. *B.* Siehe oben die Monacetylverbindung (Y., W., *Soc.* **77**, 231). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 137—138°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Petroleumäther.

3-Styryl-5-Oxytriazol-Propionsäure(2) $C_{13}H_{13}O_3N_3$ = [ring: N.CH(CH_3).CO_2H above; N, C.CH:CH.C_6H_5; HO.C——N below]. *B.* Durch Erwärmen von Cinnamoylsemicarbazino-Propionsäure oder -Propionitril mit 10%iger Kalilauge (Bailey, Acree, *B.* **33**, 1531). — Nadelbüschel aus Alkohol. Schmelzpunkt: 242—243°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser. Färbt sich mit $FeCl_3$ tiefroth. — $NH_4.C_{13}H_{12}O_3N_3$. Blättchen. Giebt bei 185° NH_3 ab und zersetzt sich völlig bei etwa 200°. Sehr hygroskopisch. — $C_{13}H_{13}O_3N_3.HCl$. Prismen (aus alkoholischer Salzsäure). Verliert leicht HCl.

3-Styryl-5-Methoxytriazolpropionsäuremethylester $C_{15}H_{17}O_3N_3$ = [ring: N.CH(CH_3).CO_2.CH_3 above; N, C.CH:CH.C_6H_5; CH_3O.C——N below]. *B.* Durch Einwirkung ätherischer Diazomethanlösung auf 3-Oxy-5-Styryltriazolpropionsäure(1) (s. o.) (B., A., *B.* **33**, 1532). — Zähflüssiges gelbes Oel.

3-Styryl-5-Acetoxytriazolpropionsäure $C_{15}H_{15}O_4N_3$ = $(CH_3.CO.O)(C_8H_7)C_2N_3.CH(CH_3).CO_2H$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 168° (unter Zersetzung) (B., A., *B.* **33**, 1531).

3) ***4-Amino-2-Phenylpyrimidin*** [N=CH——CH above; C(C_6H_5):N.C.NH_2 below] (*S. 1167*). **4-Amino-2-Phenyl-6-Oxypyrimidin** $C_{10}H_9ON_3$ = [NH—CO—CH above; C(C_6H_5):N.C.NH_2 below]. *B.* Aus Natrium-Cyanessigsäureäthylester und Benzamidin (W. Traube, D.R.P. 135371; *C.* **1902** II, 1229). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 247—248°. Leicht löslich in Alkalien und Mineralsäuren, schwer in Essigsäure und Ammoniak.

4) ***Benzal-Imino-Dihydroglyoxalin*** $C_6H_5.CH:C<^{CH:N}_{NH.C:NH}$. **Imid des Benzalhydantoïns** $C_{10}H_9ON_3$ = $C_6H_5.CH:C<^{CO.NH}_{NH.C:NH}$ *s. Spl. Bd. II, S. 856.*

5) ***3-Aminophenyl-Pyridazin*** $H_2N.C_6H_4.C_4H_3N_2$. **3-Amino-p-oxyphenyl-Pyridazin** [HC.C[C_6H_3(NH_2).OH]:N above; HC.CH————N below]. *B.* Durch 3-stdg. Kochen von 1,2 g 3-Nitrooxyphenylpyridazin mit 0,6 g rothem Phosphor und 6 ccm Jodwasserstoffsäure (Poppenberg, *B.* **34**, 3263). — Täfelchen. Schmelzp.: 176°. Löslich in Alkohol, Säuren und Alkalien. Wird von siedendem Wasser zersetzt.

Ueber ein Aminophenylpyridazin vgl. auch S. 632, Z. 12 v. o.

6) **2-Methyl-4-α-Pyridyl-Pyrimidin** $CH_3.C\left\langle\begin{matrix}N:C(C_5H_4N)\\N.CH\end{matrix}\right\rangle CH$. **2-Methyl-4-α-Pyridyl-6-Oxypyrimidin** $C_{10}H_9ON_3 = CH_3.C\left\langle\begin{matrix}N.C(C_5H_4N)\\N\text{---}C(OH)\end{matrix}\right\rangle CH$. *B.* Durch Einwirkung von salzsaurem Acetamidin auf Natrium-α-Pyridoylessigester in wässeriger Lösung (Pinner, *B.* **34**, 4244). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 270°. — $AgC_{10}H_8ON_3$. Weisser Niederschlag.

S. 1167, Z. 25 v. o. die Structurformel muss lauten: $\begin{matrix}CH-CH\\CH.O.C\end{matrix}\left\langle\begin{matrix}NH-\\N.NH\end{matrix}\right\rangle\begin{matrix}CH.CH\\CH.C.O.CH.\end{matrix}$

S. 1167, Z. 27 v. o. füge hinzu: „Pinner, Caro, B. **28**, *472“.*

3. *Basen $C_{11}H_{11}N_3$ (S. 1167—1168).

1) ***6-Amino-4-Methyl-2-Phenylpyrimidin** $C_6H_5.C\left\langle\begin{matrix}N.C(NH_2)\\N:C(CH_3)\end{matrix}\right\rangle CH$ (S. 1167 bis 1168). ***Anilino-Methyl-Phenylpyrimidin** $C_{17}H_{15}N_3 = C_6H_5.C\left\langle\begin{matrix}N.C(NH.C_6H_5)\\N\text{===}C(CH_3)\end{matrix}\right\rangle CH$ (S. 1167). — **Hydrobromid.** Nadeln. Schmelzp.: 250°. — **Hydrojodid.** Nadeln. Schmelzp.: 231° (Wheeler, *Am.* **20**, 486).

4) **2-m-Aminophenyl-4-Methyl-Pyrimidin** $H_2N.C_6H_4.C\left\langle\begin{matrix}N:C(CH_3)\\N.CH\text{===}\end{matrix}\right\rangle CH$. 6-Oxyderivat s. Hptw. Bd. IV, S. 1165, Z. 11 v. o.

5) **2-p-Aminophenyl-4-Methyl-Pyrimidin** $H_2N.C_6H_4.C\left\langle\begin{matrix}N:C(CH_3)\\N.CH\text{===}\end{matrix}\right\rangle CH$. **2-p-Aminophenyl-4-Methyl-6-Oxypyrimidin** $C_{11}H_{11}ON_3 = NH_2.C_6H_4.C\left\langle\begin{matrix}N:C(CH_3)\\N.C(OH)\end{matrix}\right\rangle CH$. *B.* Durch Reduction des 2-p-Nitrophenyl-4-Methyl-6-Oxypyrimidins mit Sn + HCl (Kattwinkel, *B.* **34**, 1984). — Mikroskopische Prismen (aus sehr verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 283°. Schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Säuren, Alkalien, Alkohol und Pyridin. — $(C_{11}H_{11}ON_3.HCl)_2PtCl_4$. Gelbe, stark lichtbrechende Prismen. Zersetzt sich bei 250°. Schwer löslich in Wasser. — $Ag.C_{11}H_{10}ON_3$. Weisser Niederschlag. Leicht löslich in Ammoniak. Wird von heissem Wasser zersetzt.

6) **Amino-3-p-Tolylpyridazin** $H_2N.C_7H_6.C\left\langle\begin{matrix}CH:CH\\N\text{——}N\end{matrix}\right\rangle CH$. *B.* Durch Reduction von Nitro-3-p-Tolylpyridazin mittels $SnCl_2$ + HCl (Katzenellenbogen, *B.* **34**, 3835). — Braungelbe Blättchen aus Alkohol; Nadelbüschel aus Wasser. Schmelzp.: 142—143°. — **Chloroplatinat.** Stäbchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 260° noch nicht. — **Pikrat.** Schmilzt bei 170—171° unscharf unter Zersetzung.

Benzoylderivat $C_{18}H_{15}ON_3 = C_6H_5.CO.NH.C_7H_6.C_4H_2N_2$. *B.* Durch Einwirkung von Benzoylchlorid + NaOH auf Aminotolylpyridazin (K., *B.* **34**, 3836). — Stäbchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 178—179°.

7) **4-Methyl-6-Phenyl-3-Aminopyridazin** $C_6H_5.C\left\langle\begin{matrix}CH:C.CH_3\\N\text{———}N\end{matrix}\right\rangle C.NH_2$. **4-Methyl-6-Phenyl-3-Anilinopyridazin** $C_{17}H_{15}N_3 = C_6H_5.C\left\langle\begin{matrix}CH:C(CH_3)\\N\text{———}N\end{matrix}\right\rangle C.NH.C_6H_5$. *B.* Aus 5-Methyl-3-Phenyl-6-Chlorpyridazin (S. 636) und Anilin (Oppenheim, *B.* **34**, 4233). — Weisses Krystallpulver (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 173—174°. Schwer löslich in Säuren. Ziemlich löslich in Chloroform und Alkohol, schwer in Benzol, Aether und Ligroïn.

4. *Basen $C_{12}H_{13}N_3$ (S. 1168—1169).

1) ****p,p'(4,4')-Diamino-Diphenylamin, Di-p-amino-Diphenylamin*** $NH(C_6H_4.NH_2)_2$ (S. 1168—1169). *B.* Aus p-Acetylaminoazobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1357) durch längere Einwirkung von salzsaurer $SnCl_2$-Lösung (Jacobson, Kunz, *A.* 303, 365). Durch 4-stdg. Erhitzen von p-Phenylendiamin mit p-Phenylendiaminchlorhydrat und Wasser (das 3—4-fache vom Gewicht des Reactionsgemisches) im Rohre auf 200° (Vidal, *C.* **1903** I, 86). *Darst.:* Aus 4,4'-Dinitrodiphenylamin (Spl. Bd. II, S. 157) durch Verschmelzen mit wasserhaltigem Schwefelnatrium (Wirth, D.R.P. 139568; *C.* 1903 I, 746). — Lässt sich auf der Faser zu einem schwarzen Farbstoff oxydiren (Ullrich, Fussgänger, *C.* **1903** I, 108). Mit Anilin, Thiosulfat und Chromsäure entstehen blauschwarze Schwefelfarbstoffe (Clayton Aniline & Co., D.R.P. 130440; *C.* **1902** I, 1140). Verwendung für Azofarbstoffe: Dahl & Co., D.R.P. 40748; *Frdl.* I, 522; Cassella & Co., D.R.P. 82694, 86110,

86828, 94115, 94144, 95415, 95989; *Frdl.* **IV**, 876—884; D.R.P. 105201; *C.* **1900 I**, 820; D.R.P. 113785; *C.* **1900 II**, 703; D.R.P. 116638; *C.* **1901 I**, 152. Verwendung zum Färben von Haaren: ERDMANN, D.R.P. 98431; *C.* **1898 II**, 1110.

p-Amino-p'-Dimethylaminodiphenylamin $C_{14}H_{17}N_3 = NH_2.C_6H_4.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduction des Indamins aus p-Amino-Dimethylanilin und Anilin (GNEHM, *B.* **35**, 3088). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 116°. Leicht löslich in heissem Wasser.

4-Amino-4'-Acetamino-Diphenylamin $C_{14}H_{15}ON_3 = H_2N.C_6H_4.NH.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. *B.* Entsteht neben Anilin und p-Phenylendiamin beim Behandeln von Acetylamino-azo-oder -hydrazobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1357, 1499) mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (JACOBSON, KUNZ, *A.* **303**, 364). — Blättchen (aus heissem Wasser), die sich nach einiger Zeit röthlich färben. Schmelzp.: 178°. Fast unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und Alkohol sowie in verdünnten Mineralsäuren. Giebt in salzsaurer Lösung mit $FeCl_3$ intensiv rothviolette, mit $NaNO_2$ dunkelrothbraune Färbung, die durch Braun in Hellbraun und schliesslich in Hellgelb übergeht. Wird durch conc. Salzsäure zum p, p'-Diaminodiphenylamin verseift.

Bis-Thiocarbonylderivat, Diphenylenamindisenföl $C_{14}H_9N_3S_2 = SC:N.C_6H_4.NH.C_6H_4.N:CS$. *B.* Aus Diaminodiphenylamin und Thiophosgen (Spl. Bd. I, S. 456) (J., K., *A.* **303**, 366). — Gelbe Krystallwärzchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 170°. Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in Benzol, Alkohol und Aether.

Dibenzyliden-p-Diaminodiphenylamin $C_{26}H_{21}N_3 = C_6H_5.CH:N.C_6H_4.NH.C_6H_4.N:CH.C_6H_5$. *B.* Aus Diaminodiphenylamin und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung (JACOBSON, KUNZ, *A.* **303**, 366). — Hellgelbe Blättchen (aus Benzol und Ligroïn). Schmelzpunkt: 182°. Fast unlöslich in Alkohol, löslich in Benzol. Wird durch kalte verdünnte Schwefelsäure in die Componenten gespalten.

4,4'-Diaminodiphenylaminsulfonsäure $C_{12}H_{13}O_3N_3S = NH_2.C_6H_4.NH.C_6H_3(NH_2).SO_3H$. a) 2-Sulfonsäure. *B.* Durch 4-stdg. Kochen von Salzen der 4-Chlor-1-Nitrobenzolsulfonsäure(3) (Spl. Bd. II, S. 75) mit p-Phenylendiamin in essigsaurer Lösung und Reduction des Products mit $SnCl_2$ + HCl (BAYER & Co., D.R.P. 86250; *Frdl.* **IV**, 88). — Krystallinische Masse aus Wasser.

b) 3-Sulfonsäure. *B.* Aus der 2,3'-Disulfonsäure (s. u.) durch Kochen mit verdünnten Säuren (Höchster Farbw., D.R.P. 119009; *C.* **1901 I**, 768). — Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser. Tetrazotirbar.

4,4'-Diaminodiphenylamindisulfonsäure(2,3') $C_{12}H_{13}O_6N_3S_2$ =

$NH_2\cdot\langle\quad\rangle\cdot NH\cdot\langle\quad\rangle\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Chlor-1-Nitrobenzolsulfonsäure(3) (Spl.

SO_3H SO_3H

Bd. II, S. 75) durch Condensation mit p-Phenylendiaminmonosulfonsäure (S. 392) und nachfolgende Reduction (H. F., D.R.P. 119009; *C.* **1901 I**, 768). — Giebt beim Kochen mit verdünnten Säuren 4,4'-Diaminodiphenylaminsulfonsäure(3) (s. o.).

2) * ***2,4'-Diaminodiphenylamin*** $NH_2.C_6H_4.NH.C_6H_4.NH_2$ (*S. 1169*). *B.* Durch Reduction von 2,4'-Dinitrodiphenylamin (Spl. Bd. II, S. 157) mit $SnCl_2$ + alkoholischer Salzsäure (KEHRMANN, *B.* **34**, 3093).

5-Chlor-2,4'-Diaminodiphenylamin $C_{12}H_{12}N_3Cl = NH_2.C_6H_3Cl.NH.C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch Reduction des 5-Chlor-2-Nitro-4'-Acetaminodiphenylamins mit $SnCl_2$ + alkoholischer Salzsäure (KEHRMANN, KRAZLER, *B.* **34**, 1103). — Chlorhydrat. Prismen.

2-Amino-4-Nitro-4'-Acetaminodiphenylamin $C_{14}H_{14}O_3N_4 = NH_2.C_6H_3(NO_2).NH.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. *B.* Durch Reduction von 4'-Acetamino-2,4-Dinitrodiphenylamin mit alkoholischem Schwefelammonium (KE., RADEMACHER, FEDER, *B.* **31**, 3054; vgl. Höchster Farbw., D.R.P. 87337; *Frdl.* **IV**, 79). — Goldglänzende schuppige Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 254—255° (KE., R., F.); 228° (H. F.). Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

NH_2

3) * ***2,4,4'-Triaminobiphenyl, 2-Aminobenzidin*** $H_2N\cdot\langle\quad\rangle\text{--}\langle\quad\rangle\cdot NH_2$ (*S. 1169*). Giebt beim Kochen mit Schwefel in Alkohol eine Schwefelverbindung vom Schmelzp.: 190° (KALLE & Co., D.R.P. 86096; *Frdl.* **IV**, 1055).

2-Amino-4,4'-Bis-p-toluolsulfonylamino-Biphenyl $C_{26}H_{25}O_4N_3S_2 = C_7H_7.SO_2.NH.C_6H_4.C_6H_3(NH_2)^2.NH.SO_2.C_7H_7$. *B.* Aus dem Bis-p-Toluolsulfonsäurederivat des 2-Nitro-4,4'-Diaminobiphenyls (S. 643) durch Reduction (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 135016; *C.* **1902 II**, 1165). — Schmelzp.: 198°.

S. 1169, Z. 24 v. u. statt: ***„-Hydrazinbiphenyl"*** *lies:* ***„-Hydrazinobiphenyl"***

5) ***2,2'-Diaminodiphenylamin*** $NH(C_6H_4.NH_2)_2$. **2,2'-Diamino-4,4'-Dinitro-N-Methyldiphenylamin** $C_{13}H_{13}O_4N_5 = CH_3.N[C_6H_3(NH_2)(NO_2)]_2$. *B.* Durch Einleiten von H_2S in die erwärmte Suspension von Methyl-2,2',4,4'-Tetranitrodiphenylamin in alkoholischem Ammoniak (NIETZKI, RAILLARD, *B.* **31**, 1462). — Wird von salpetriger Säure in ein Azammoniumhydroxyd $C_{13}H_9O_5N_7$ (s. u.) übergeführt.

Verbindung $C_{13}H_9O_5N_7$ = *B.* Durch Zufügen von $NaNO_2$ zur salzsauren Lösung des 2,2'-Diamino-4,4'-Dinitro-N-Methyldiphenylamins (s. o.) oder des 2'-Amino-4,4'-Dinitrodiphenylmethylazammoniumhydroxyds (s. u.) (N., R., *B.* **31**, 1463). — Hellgelbe, nicht unzersetzt schmelzende Nadeln. Unlöslich in Säuren und Alkalien. Reagirt nicht mit alkalischer Naphtollösung.

2'-Amino-4,4'-Dinitro-Diphenylmethylazammoniumhydroxyd $C_{13}H_{11}O_5N_6$ = *B.* Durch Reduction von 2',4,4'-Trinitrodiphenylmethylazammoniumhydroxyd (S. 364) mit $(NH_4)_2S$ (N., R., *B.* **31**, 1463). — Orangerothe Blättchen. Wird von salpetriger Säure in das Azammoniumhydroxyd $C_{13}H_9O_5N_7$ (s. o.) übergeführt.

6) ***2,3'-Diaminodiphenylamin*** $NH_2.C_6H_4.NH.C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch Reduction von 2-Nitro-3'-Aminodiphenylamin mit conc. salzsaurer $SnCl_2$-Lösung (KEHRMANN, STEINER, *B.* **34**, 3091). — Chlorhydrat. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Farbt sich langsam rosenroth.

7) Derivat eines ***Diaminodiphenylamins*** ungewisser Stellung. **Nitrodiaminodiphenylaminsulfonsäure** $C_{12}H_{12}O_6N_4S$. *B.* Aus 2',4'-Dinitro-4-Aminodiphenylamin und Natriumbisulfit durch Erhitzen auf 150° (KALLE & Co., D.R.P. 125584; *C.* **1901** II, 1191). — Bronceglänzendes Pulver. Sehr wenig löslich in Alkohol, schwer in Wasser mit rothbrauner, leicht in verdünnten Alkalien mit braungelber Farbe. Verwendung für Schwefelfarbstoffe: K. & Co.

8) ***2,5,4'-Triamino-Biphenyl*** (s. Formel I). **2,4'-Diamino-5-Dimethylamino-Biphenyl, Dimethylaminodiphenylin** $C_{14}H_{17}N_3$ (s. Formel II). *B.* Entsteht als hauptsächliches Umlagerungsproduct bei der Reduction des p-Dimethylaminoazobenzols mittels salzsaurer Zinnchlorürlösung (JACOBSON, KUNZ, *A.* **303**, 354). — Weisse sich allmählich grau färbende Krystalle. Schmelzp.: 87—89°. Nicht unerheblich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Benzol, Aether und verdünnten Mineralsäuren, sehr wenig in Ligroïn. Giebt in wässeriger Lösung mit $FeCl_3$ intensive Violettfärbung, die bald in Dunkelblau übergeht. — Pikrat $C_{14}H_{17}N_3.2C_6H_3O_7N_3$. Bernsteingelbe prismatische Krystalle. Schmelzp.: 127°. Sehr wenig löslich in absolutem Alkohol. Geht beim Behandeln mit Ammoniak in das Pikrat $C_{14}H_{17}N_3.C_6H_3O_7N_3$ über, das aus heissem Wasser in rothbraunen Nadeln krystallisirt und bei 175° schmilzt.

Formel I. / Formel II.

2,4'-Bisacetylamino-5-Dimethylamino-Biphenyl $C_{18}H_{21}O_2N_3 = (H_3C)_2N.C_6H_3(NH.CO.CH_3).C_6H_4.NH.CO.CH_3$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 233°. Leicht löslich in Alkohol und verdünnten Mineralsäuren, fast unlöslich selbst in heissem Wasser (JACOBSON, KUNZ, *A.* **303**, 358).

Dimethylaminobiphenylendisenföl $C_{16}H_{13}N_3S_2 = (H_3C)_2N.C_6H_3(N:CS).C_6H_4.N:CS$. *B.* Eine mit einigen Tropfen Salzsäure versetzte Lösung von (1 g) Dimethylaminodiphenylin (s. o.) in 10 ccm H_2O wird mit einer Lösung von (1,25 g) Thiophosgen in (5 ccm) $CHCl_3$ zusammengebracht; unter Umschütteln wird allmählich schwach alkalisch gemacht, das gebildete Senföl geht in die Chloroformschicht (J., K., *A.* **303**, 358). — Hellgelbe prismatische Nadeln. Schmelzp.: 149°. Sehr wenig löslich in Alkohol, etwas leichter in Aether, sehr leicht in Benzol und Chloroform. Geht beim Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 100° im geschlossenen Rohre in das Additionsproduct $C_{18}H_{19}ON_3S_2$ (s. u.) über.

Additionsproduct von Alkohol an Dimethylaminobiphenylendisenföl $C_{18}H_{19}ON_3S_2 = (H_3C)_2N.C_6H_3(NCS).C_6H_4.N:C(SH).O.C_2H_5$? *B.* Dimethylaminobiphenylendisenföl (s. o.) wird mit absolutem Alkohol im geschlossenen Rohre 14 Stunden auf 100° erhitzt (J., K., *A.* **303**, 359). — Körnig krystallinische Masse (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Aether, unlöslich in Ligroïn, Alkalien und Säuren.

Dibenzyliden-Dimethyl-Triaminobiphenyl $C_{28}H_{25}N_3 = (H_3C)_2N^5.C_6H_2(N:CH.C_6H_5)^2.C_6H_4.N^4:CH.C_6H_5$. *B.* Aus Dimethylaminodiphenylin (S. 822) und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung (Jacobson, Kunz, *A.* **303**, 357). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 146–147°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Ligroïn, sehr leicht in heissem Alkohol. Wird durch verdünnte Säuren unter Abspaltung von Benzaldehyd zersetzt.

Bis-o-Oxybenzyliden-Dimethyl-Triaminobiphenyl $C_{28}H_{25}O_2N_3 = (H_3C)_2N^5.C_6H_2(N:CH.C_6H_4.OH)^2.C_6H_4.N^4:CH.C_6H_4.OH$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 158—159° (J., K., *A.* **303**, 357).

9) ***2-Amino-4-Methyl-6-Benzylpyrimidin*** $CH<{C(CH_2.C_6H_5).N \atop C(CH_3)\text{———}N}>C.NH_2$ *siehe* **Phenylacetylacetonguanidin**, *Hptw. Bd. III, S. 273.*

10) ***2-p-Aminophenyl-4,5-Dimethyl-Pyrimidin*** $NH_2.C_6H_4.C<{N:C(CH_3) \atop N.CH}>C.CH_3$.

2-p-Aminophenyl-4,5-Dimethyl-6-Oxypyrimidin $C_{12}H_{13}ON_3 = NH_2.C_6H_4.C<{N:C(CH_3) \atop N.C(OH)}>C.CH_3$. *B.* Durch Reduction von 2-p-Nitrophenyl-4,5-Dimethyl-6-Oxypyrimidin (Rappeport, *B.* **34**, 1985). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 287° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — $(C_{12}H_{13}ON_3.HCl)_2PtCl_4$. Prismen. Schwer löslich in Wasser.

5. *Basen $C_{13}H_{15}N_3$ (*S. 1169*).

1) ****Bis-p-aminophenyl-Aminomethan, 4,4',7-Triaminodiphenylmethan*** $H_2N.CH(C_6H_4.NH_2)_2$ (*S. 1169*). ***Tetramethylderivat, Leukauramin** $C_{17}H_{23}N_3 = H_2N.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (*S. 1169*). *B.* Durch Reduction von Auramin (S. 830) mit Zinkstaub und Salzsäure (Kern, Sandoz, D.R.P. 64270; *Frdl.* **III**, 140). — Zur *Darst.* s.: Möhlau, Heinze, Zimmermann, *B.* **35**, 375. — Geht beim Erhitzen auf seine Schmelztemperatur (bis zum Aufhören der NH_3-Entwickelung) in Tetramethyldiaminodiphenylmethylimid (S. 824) über. Beim Erhitzen von Leukauramin mit Schwefel auf 140° entsteht Tetramethyldiaminothiobenzophenon. Schwefelwasserstoff und Einfach-Schwefelammonium erzeugen in alkoholischer Lösung Tetramethyldiaminodiphenylmethylsulfid $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH.S.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$; beim Einleiten von H_2S in die mit Essigsäure angesäuerte alkoholische Lösung des Leukauramins entsteht Tetramethyldiaminothiobenzhydrol. Beim Lösen von Leukauramin in CS_2 entsteht das Leukauraminsalz der Tetramethyldiaminodiphenylmethyldithiocarbamidsäure (S. 825); beim Erhitzen mit CS_2 in alkoholischer Lösung unter Druck entsteht Tetramethyldiaminodiphenylmethylsulfid. Condensation mit Aminen, Phenolen oder Phenolcarbonsäuren zu Leukoverbindungen der Triphenylmethanreihe: K., S. & Co., D.R.P. 64270, 68144; *Frdl.* **III**, 140, 141; D.R.P. 81677, *Frdl.* **IV**, 220.

Phenylleukauramin $C_{23}H_{27}N_3 = C_6H_5.NH.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Reduction von Phenylauramin (S. 831) mit Natriumamalgam (M., H., *B.* **35**, 361). Beim Erwärmen von Tetramethyldiaminobenzhydrol mit Anilin in alkoholischer Lösung (M., H.). Beim Erwärmen von Leukauramin (s. o.) mit Anilin in alkoholischer Lösung (M., H.). — Prismen. Schmelzp.: 154°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform. Wird durch verdünnte Säuren in Tetramethyldiaminobenzhydrol und Anilin gespalten. Beim Erhitzen mit CS_2 unter Druck entsteht Phenylsenföl und Tetramethyldiaminodiphenylmethyldisulfid (M., H., Z., *B.* **35**, 382).

Nitrophenylleukauramin $C_{23}H_{26}O_2N_4 = NO_2.C_6H_4.NH.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. a) o-Nitroverbindung. Goldgelbe prismatische Nadeln aus Aceton. Schmelzp.: 164°. Leicht löslich in Benzol, Aceton und Chloroform, schwer in Alkohol und Aether (M., H., *B.* **35**, 367).

b) m-Nitroverbindung. Goldgelbe Prismen aus Aceton. Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig, schwer in Alkohol und Aether (M., H., *B.* **35**, 368).

c) p-Nitroverbindung. *B.* Aus Tetramethyldiaminobenzhydrol und p-Nitranilin (Guyot, Granderye, *C. r.* **134**, 550). — Gelbe Prismen aus Aceton. Schmelzp.: 186° (M., H., *B.* **35**, 368); 182° (G., G.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, schwer in Alkohol und Aether. Bei längerem Erhitzen in verdünnter Salzsäure werden Dimethylanilin, p-Dimethylaminobenzyliden-p-Nitranilin und andere Producte gebildet.

p-Aethoxyphenylleukauramin $C_{25}H_{31}ON_3 = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 159—160°. Leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol und Aether (M., H., *B.* **35**, 369).

Carboxyphenylleukauramin $C_{24}H_{27}O_2N_3 = CO_2H.C_6H_4.NH.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. a) o-Carboxyverbindung. *B.* Beim Stehen der alkoholischen Lösung von äquivalenten

Mengen o-Aminobenzoësäure und Tetramethyldiaminobenzhydrol (M., H., *B.* **35**, [illegible]). — Prismen aus Chloroform. Schmelzp.: 173°. Leicht löslich in Benzol, Aceton und Chloroform, schwer in Alkohol und Aether. Wird bei längerem Kochen mit Alkohol wieder zersetzt.

b) p-Carboxyverbindung. Prismen aus Chloroform. Schmelzp.: 182—183° (M., H., *B.* **35**, 374). Leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol und Aether. — $NaC_{24}H_{26}O_2N_3$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Tolylleukauramin $C_{24}H_{29}N_3 = C_7H_7.NH.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. a) o-Tolylverbindung. Prismen (aus Chloroform + Alkohol). Schmelzp.: 133°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, schwer in Alkohol und Aether (M., H., *B.* **35**, [illegible]).

b) p-Tolylverbindung. Prismen. Schmelzp.: 150° (M., H., *B.* **35**, 364).

Amino-p-tolyl-Leukauramin $C_{24}H_{30}N_4$. a) Derivat des 3,4-Diaminotoluols $(CH_3)^1(NH_2)^3C_6H_3.NH^4.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Stehen einer alkoholischen Lösung äquivalenter Mengen von 3,4-Diaminotoluol und Tetramethyldiaminobenzhydrol (M., H., *B.* **35**, 371). — Prismatische Krystalle aus Benzol + Ligroin. Schmelzp.: [illegible]°. Leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, ziemlich löslich in Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in Ligroin.

b) Derivat des 2,4-Diaminotoluols $(CH_3)^1(NH_2)^2C_6H_3.NH^4.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen äquivalenter Mengen von 2,4-Diaminotoluol und Tetramethyldiaminobenzhydrol in Alkohol (M., H., *B.* **35**, 371). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). Schmelzp.: 209°. Leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in Aether und Ligroin.

m-Xylylleukauramin $C_{25}H_{31}N_3 = (CH_3)_2^{1,3}C_6H_3.NH^4.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. Prismen. Schmelzp.: 147° (M., H., *B.* **35**, 365).

Naphtylleukauramin $C_{27}H_{29}N_3 = C_{10}H_7.NH.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. a) α-Naphtylverbindung. Prismatische Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Schmelzp.: 182°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Benzol, Aceton und Chloroform (M., H., *B.* **35**, 367).

b) β-Naphtylverbindung. Prismen (aus Benzol + Ligroin). Schmelzp.: 191°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol und Chloroform (M., H., *B.* **35**, 367).

Tetramethyldiaminodiphenylmethylimid $C_{34}H_{43}N_5 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH.NH.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Erhitzen von Leukauramin (S. 823) auf seine Schmelztemperatur (M., H., Z., *B.* **35**, 377). Aus Tetramethyldiaminobenzhydrol durch Kochen mit einer ammoniakalischen Lösung von Ammoniumacetat (WEIL, *B.* **27**, 1408). — Rhombische Prismen (aus Chloroform + Aether). Schmelzp.: 185°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

Phenylendileukauramin $C_{40}H_{50}N_6 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH.NH.C_6H_4.NH.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. a) Derivat des m-Phenylendiamins. *B.* Man erhitzt 10 g m-Phenylendiamin und 54 g p.p'-Tetramethyldiaminobenzhydrol (Spl. Bd. II, S. 658), in 300 g Alkohol gelöst, 5 Stunden auf dem Wasserbade (MÖHLAU, HEINZE, *B.* **35**, 370). — Schmelzp.: 247° bis 248°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol.

b) Derivat des p-Phenylendiamins. *B.* Man erhitzt 10,8 g p-Phenylendiamin und 54 g Tetramethyldiaminobenzhydrol (Spl. Bd. II, S. 658), in 220 g Alkohol gelöst, 5 Stunden am Rückflusskühler (M., H., *B.* **35**, 369). — Prismen aus Benzol. Schmelzpunkt: 225°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol, Aether und Aceton. Wird durch Eisessig blau gefärbt.

p-Biphenylen-Dileukauramin $C_{46}H_{52}N_6 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH.NH.C_6H_4.C_6H_4.NH.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Man erhitzt äquivalente Mengen Benzidin (S. 639) und p,p'-Tetramethyldiaminobenzhydrol (Spl. Bd. II, S. 658) in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade (M., H., *B.* **35**, 372). — Prismen aus Chloroform. Schmelzp.: 242—243°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, Aether und Benzol.

Dianisylen-Dileukauramin $C_{48}H_{58}O_2N_6 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH.NH^4.C_6H_3(O.CH_3)^3.C_6H_3(O.CH_3)^{3'}.NH^{4'}.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Erhitzen von p,p'-Tetramethyldiaminobenzhydrol (Spl. Bd. II, S. 658) mit o-Dianisidin (Spl. Bd. II, S. 601) in alkoholischer Lösung (M., H., *B.* **35**, 373). — Prismen aus Chloroform. Schmelzp.: 259—260°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol.

o-Bitolylen-Dileukauramin $C_{48}H_{58}N_6 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH.NH^4.C_6H_3(CH_3)^3.C_6H_3(CH_3)^{3'}.NH^{4'}.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. Prismen (aus Chloroform + Alkohol). Schmelzp.: 229° bis 230°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether und Aceton (M., H., *B.* **35**, 372).

Carbonyldileukauramin $C_{35}H_{44}ON_6 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH.NH.CO.NH.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Erhitzen von p.p'-Tetramethyldiaminobenzhydrol (Spl. Bd. II, S. 658) mit Harnstoff in alkoholischer Lösung (MÖHLAU, HEINZE, *B.* **35**, 374). — Prismen (aus Chloroform + Aether). Schmelzp.: 250—251°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton, leicht in Chloroform.

Leukauraminsalz der Tetramethyldiaminodiphenylmethyldithiocarbamidsäure $C_{35}H_{46}N_6S_2 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH.NH.CS.SH + NH_2.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Entsteht beim Auflösen von Leukauramin (S. 823) in CS_2 (M., H., ZIMMERMANN, *B.* 35, 380). — Krystalle. Schmelzp.: 167°. Leicht löslich in warmem Benzol und warmem CS_2, unlöslich in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit Alkohol entsteht der Tetramethyldiaminodiphenylmethylester der Tetramethyldiaminodiphenylmethyldithiocarbamidsäure (s. u.).

Tetramethyldiaminodiphenylmethylester der Tetramethyldiaminodiphenylmethyldithiocarbamidsäure $C_{35}H_{42}N_5S_2 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH.NH.CS.S.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Man erbitzt das Leukauraminsalz der Säure (s. o.) mit Alkohol (M., H., Z., *B.* 35, 381). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in Benzol, CS_2 und Chloroform, unlöslich in Aether und Alkohol.

2) ***2,4,4′-Triaminodiphenylmethan*** $H_2N\cdot\langle\ \ \rangle\cdot CH_2.C_6H_4.NH_2$. *B.* Aus

NH_2

p-Aminobenzylanilin bezw. p-Aminobenzyl-p-Toluidin (S. 410) und m-Phenylendiamin (Höchster Farbw., D.R.P. 107718; *C.* **1900** I, 1110). — Schmelzp.: 133°. Verwendung der 4′-Dialkylderivate zur Darstellung von Acridinfarbstoffen: BAYER & Co., D.R.P. 116858; *C.* **1901** I, 74.

2-Amino-4,4′-Tetramethyldiaminodiphenylmethan $C_{17}H_{23}N_3$ =

$(CH_3)_2N\cdot\langle\ \ \rangle\cdot CH_2\cdot\langle\ \ \rangle\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduction des entsprechenden Nitro-

NH_2

körpers (S. 647) mit Zinnchlorür und HCl (ULLMANN, MARIC, *B.* 34, 4314; vgl. B. & Co., D.R.P. 79250; *Frdl.* IV, 202). — Rosagefärbte Nadeln (aus Aether und Ligroïn). Schmelzpunkt: 96°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. — Das Acetylderivat schmilzt bei 186°, das Benzoylderivat bei 156—157°.

2,4-Diamino-4′-Diäthylaminodiphenylmethan $C_{17}H_{23}N_3 = (H_2N)_2C_6H_3.CH_2.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus p-Diäthylaminobenzyl-p-Toluidin (S. 410) und m-Phenylendiamin (H. F., D.R.P. 107718; *C.* **1900** I, 1110). — Schmelzp.: 92°. — Das Acetylderivat schmilzt bei 125,5° (B. & Co., D.R.P. 79250; *Frdl.* IV, 203).

3) ***2-p-Aminophenyl-4-Methyl-5-Aethylpyrimidin*** $H_2N.C_6H_4.C{<}{}^{N.C(CH_3)}_{N\ \ \ \ CH}{>}C.C_2H_5$. **2-Aminophenyl-4-Methyl-5-Aethyl-6-Oxypyrimidin** $C_{13}H_{15}ON_3 = (NH_2.C_6H_4)(CH_3)(C_2H_5)(OH)C_4N_2$. Bräunliche Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 246° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Wasser, leicht in Säuren, Alkalien und Alkohol (RAPPEPORT, *B.* 34, 1986). — $(C_{13}H_{15}ON_3.HCl)_2PtCl_4$. Mikroskopische Prismen. Zersetzt sich bei 275°. Leicht löslich in heisser conc. Salzsäure.

6. *Basen $C_{14}H_{17}N_3$ (*S. 1169—1170*).

3) ***3-Methyl-4,6,4′-Triamino-Diphenylmethan, Triamino-Phenyltolylmethan:***

NH_2

$NH_2\cdot\langle\ \ \rangle\cdot CH_2\cdot\langle\ \ \rangle\cdot NH_2$.

CH_3

B. 65 g p-Aminobenzylanilin (S. 410) werden mit 39 g m-Toluylendiamin (S. 397), 120 g Salzsäure (D: 1,19) und 1200 g Wasser 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt (Höchster Farbw., D.R.P. 107718; *C.* **1900** I, 1110; P. COHN, A. FISCHER, *B.* 33, 2588). — Gelbliche Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 139—140° (P. C., A. F.); 185° (H. F.). — Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Aether.

3-Methyl-4,6-Diamino-4′-Dimethylamino-Diphenylmethan $C_{16}H_{21}N_3 = (H_2N)_2(CH_3)C_6H_2.CH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Man erwärmt 90 g p-Dimethylaminobenzyl-p-Toluidin (S. 410), 45 g m-Toluylendiamin (S. 397), 150 g conc. Salzsäure und 1500 g Wasser auf dem Wasserbade (H. F., D.R.P. 107718; *C.* **1900** I, 1110; P. C., A. F., *B.* 33, 2591). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 112—113°.

4) ***3-Methyl-4,2′,4′-Triamino-Diphenylmethan*** s. Formel I unten. *B.* Aus 1¹-p-Toluidino-4-Aminoxylol(1,3) (S. 418) und m-Phenylendiamin (Höchster Farbw., D.R.P. 107718; *C.* **1900** I, 1110). — Schmelzp.: 180°.

Formel I.

NH_2

$NH_2\cdot\langle\ \ \rangle\cdot CH_2\cdot\langle\ \ \rangle\cdot NH_2$

CH_3

Formel II.

NH_2 NH_2

$\langle\ \ \rangle\cdot CH_2\cdot\langle\ \ \rangle\cdot NH_2$

CH_3

[illegible]

'Carbonsäuren der Basen [illegible]

1. 'Säuren [illegible]

[illegible]

[illegible] Die Structurformel muss lauten: [illegible] $C<{N.C.CH_3 \atop N.O}$.

[illegible] 2-Phenyl-5-Aminopyrimidincarbonsäure(4) $C_6H_5.C<{N\!-\!-\!CH \atop N.C(CO_2H)}>C.NH_2$. [illegible] mit Ammoniak auf [illegible] (Kunckell, Zumbusch, B 35 [illegible]). — Gelbe Blättchen [illegible] Schmelzp.: [illegible] — $C_{11}H_9O_2N_3.HCl$. Citronengelbes [illegible] Schmelzp.: [illegible] Wird von kaltem Wasser oder siedendem Alkohol zerlegt.

2. p,p'-Diaminodiphenylamin-o-Carbonsäure $C_{13}H_{13}O_2N_3 = NH_2.C_6H_4.NH.C_6H_3(NH_2)(CO_2H)$. B. Man condensirt p-Phenylendiamin mit 2-Chlor-5-Nitrobenzoësäure (Spl. Bd. II, S. 178) und reducirt das Condensationsproduct (Kalle & Co., D.R.P. 112914; C. 1900 II, 152). — Verwendung für Azofarbstoffe: K. & Co.

I. 'Basen $C_nH_{2n-11}N_3$ (S. 1170—1176).

1. 'Basen $C_{10}H_7N_3$ (S. 1170—1172).

1) '1,2-Pseudoaziminonaphtalin, Naphtylencyclotriazen

(S. 1170) N-Phenyl-1,2-Pseudoaziminonaphtalin $C_{10}H_6<{N \atop N}>N.C_6H_5$ und Nitroderivate s. Hptw. Bd. IV, S. 1208 (sub 6), sowie Hptw. Bd. IV, S. 1171, Z. 15 v. u. bis S. 1172, Z. 3 v. o.

Die Sulfonsäuren der N-Arylderivate des Naphtylencyclotriazans $C_{10}H_6<^{N}_{N}>N.Ar$ können durch Oxydation der sulfirten Azoderivate des β-Naphtylamins gewonnen werden (OEHLER, D.R.P. 107498; *Frdl.* V, 635); aus diesen Sulfonsäuren kann man *Oxyderivate* durch Kalischmelze erhalten, ohne dass dabei der Triazanring gesprengt wird (OE., D.R.P. 119901, 124789; *C.* 1901 I, 1026; 1901 II, 1105).

3) ***1,2-Aziminonaphtalin*** s. Formel I unten (*S. 1171*). ***N-Phenylaziminonaphtalin*** (*S. 1171, Z. 15 v. o.*) $C_{16}H_{11}N_3$ = Formel II unten. Schmelzp.: 149°. Liefert bei der Destillation 1,2-Naphtocarbazol (S. 271) (ULLMANN, *B.* 31, 1697).

Formel I Formel II

p-Tolylaziminonaphtalin $C_{17}H_{13}N_3$ = $C_{10}H_6<^{N}_{N(C_7H_7)}>N$. Schmelzp.: 145°. Liefert bei der Destillation 2'-Methyl-1,2-Naphtocarbazol (S. 278) (U., *B.* 31, 1698).

Azimino-β-Naphtochinon $C_{10}H_4O_2<^{N}_{NH}>N$ *s. Spl. Bd. III, S. 283, Z. 23 v. u.*

4) ***1,8-Aziminonaphtalin*** $C_{10}H_6<^{NH}_{N}>N$ *s.* **Verbindung** $C_{10}H_7N_3$ *Hptw. Bd. IV, S. 1541.*

5) ***Naphtriazol:***
B. Durch Erwärmen von Naphtriazolylmercaptan (s. u.) mit verdünnter Salpetersäure und Zerlegen des entstehenden Nitrats mit conc. Alkali (MARCKWALD, MEYER, *B.* 33, 1891). Durch 1-stdg. Kochen von α-Chinolylhydrazin (S. 811) mit wasserfreier Ameisensäure (MA., ME.). — Nadeln (aus conc. wässeriger Lösung). Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. — $(C_{10}H_7N_3)_2H_2PtCl_6$. Orangerothe Kryställchen. Schmelzp.: 323°. Schwer löslich. — $C_{10}H_7N_3.HNO_3$. **Krystalle aus** Wasser. Schmelzp.: 202°. Leicht löslich in heissem Wasser. — $(C_{10}H_7N_3)_2H_2Cr_2O_7$. Orangegelbes krystallinisches Pulver. Schwärzt sich gegen 300°, ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich. — $C_{10}H_7N_3.AgNO_3$. Kryställchen. Schmelzp.: 239° (unter Zersetzung). Löslich in heissem Wasser und Ammoniak, unlöslich in kalter verdünnter Salpetersäure.

Naphtriazolylmercaptan $C_{10}H_7N_3S$ =
B. Durch Erhitzen des 1-α-Chinolyl-4-Phenylthiosemicarbazids (S. 812) auf 150° (MA., ME., *B.* 33, 1888). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt: 261°. Sehr wenig löslich. Nicht basisch. Löslich in Alkalien, unlöslich in Ammoniak. Geht durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure in Naphtriazol über.

2. *Basen $C_{11}H_9N_3$ (*S. 1172*).

S. 1172, Z. 6 v. o. statt: „s. d.“ lies: „s. S. 1393“.

2) ***Methyl-Naphtriazol*** s. Formel I. **Methylnaphtriazolylmercaptan** $C_{11}H_9N_3S$ = Formel II. *B.* Durch Erhitzen von 1-α-Lepidyl-4-Phenylthiosemicarbazid (S. 815) auf 180° (MARCKWALD, CHAIN, *B.* 33, 1897). — Krystalle (aus sehr viel Alkohol). Schmilzt nach vorhergehendem Sintern gegen 280°. Schwer löslich. — Das **Natriumsalz** ist in starker Natronlauge schwer löslich.

Formel I Formel II

3. *Basen $C_{12}H_{11}N_3$ (*S. 1172*).

1) ***Aethenyl-1,2,4-Triaminonaphtalin, 4-Amino-μ-Methyl-1,2-Naphtimidazol*** $H_2N.C_{10}H_5<^{NH}_{N}>C.CH_3$ (*S. 1172*). *Die im Hptw. in diesem Artikel behandelten beiden Verbindungen von Meldola, Streatfeild, Soc. 51, 692 und von Markfeldt, B. 31,*

1176 [illegible] Der Artikel S. 1172 Z. 5—29 v. u. [illegible]

Base von Meldola und Streatfeild. B. Durch Schmelzen von Acet-2.4-Dinitro-α-naphtalid (Hptw. Bd. II, S. 607) [illegible] (Meldola, Streatfeild, Soc. 67, [illegible]). — [illegible] Markfeldt's Base [illegible] (M., Eyton, Soc. 77, [illegible]). Verwendung zur Gewinnung von [illegible] Farbw. [illegible] D.R.P. [illegible]; C. 1899 II, [illegible]. — $C_{12}H_{11}N_3$, [illegible] Nadeln. Krystallisirt auch mit [illegible] H_2O in Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $C_{12}H_{11}N_3$, [illegible] $ZnCl_2$ [illegible] Nadeln. — $(C_{12}H_{11}N_3$, [illegible] $PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag. — $C_{12}H_{11}N_3$, H_2SO_4 [illegible] H_2O. Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Acetylderivat der Base von Meldola und Streatfeild $C_{14}H_{13}ON_3 = C_2H_3O.NH.C_{10}H_5\langle{}^{NH}_{N}\rangle C.CH_3$. *B.* Trockenes Aethenyltriaminonaphtalin-Sulfat (s. o.) wird bei gewöhnlicher Temperatur mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt (M., Pearce, Soc. 73, 1661). — [illegible] Nadeln. [illegible] Schmelzp.: [illegible] unter Zersetzung. Enthält 1 Mol. H_2O, das sich nicht ohne Zersetzung austreiben lässt. Löslich in wässerigem Alkali (M., E., Soc. 77, 1163). — $C_{14}H_{13}ON_3.HCl.H_2O$. Weisse Nadeln. Das Wasser entweicht nicht ohne Zersetzung (M., E.). — $Ag.C_{14}H_{12}ON_3$. Gelatinös (M., Pe.).

N-Methyl-Acetyl-Aethenyltriaminonaphtalin $C_{15}H_{15}ON_3 = C_2H_3O.NH.C_{10}H_5\langle{}^{N(CH_3)}_{N}\rangle C.CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Acetylderivats (s. o.) beim Erhitzen mit CH_3J (M., Pe., Soc. 73, 1614; M., E., Soc. 77, 1165). — Nadeln aus Wasser, + H_2O. Schmelzp.: ca. 256° unter Zersetzung und Sublimation. — Pikrat $C_{15}H_{15}ON_3.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Nadeln. Zersetzt sich bei 240—255°.

Benzoyl-Aethenyltriaminonaphtalin, 4-Benzamino-Aethenyl-1,2-naphtylendiamin $C_{19}H_{15}ON_3 = C_7H_5O.NH.C_{10}H_5\langle{}^{NH}_{N}\rangle C.CH_3$. *B.* Aus trockenem Aethenyltriaminonaphtalin-Sulfat (s. o.) mit Benzoylchlorid und Natriumbenzoat (M., Pe., Soc. 73, 1615). — Schuppen (aus verdünntem Alkohol) mit $\frac{1}{2}H_2O$. Zersetzt sich bei 279—290°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Chloroform und Benzol. — $C_{19}H_{15}ON_3.HCl$. Weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol). — $C_{19}H_{15}ON_3.H_2SO_4$. Weissliche Schuppen. — Pikrat $C_{19}H_{15}ON_3.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Goldgelbe Schuppen. Schmilzt bei 231°, zersetzt sich bei 237°.

Base von Markfeldt. *B.* Man tropft 500 g Salzsäure (D: 1.19) zu einem am Kühler erhitzten Gemisch von 100 g Acet-2.4-Dinitro-α-naphtalid (Hptw. Bd. II, S. 607), 600 ccm Alkohol und 250 g Eisenspähnen, kocht noch $1—1\frac{1}{2}$ Stunden, fügt dann 350 ccm Wasser hinzu und verjagt den Alkohol; der erhaltene Niederschlag wird abgesaugt, mit HCl-haltigem Wasser aufgekocht und aus dem Filtrat durch das gleiche Volumen conc. Salzsäure das Chlorhydrat gefällt (Markfeldt, *B.* 31, 1175; vgl. Gallinek, *B.* 33, 2315; Meldola, Streatfeild, *P. Ch. S.* Nr. 227). — Nadeln mit $2H_2O$ aus Wasser, die bei 84—85° schmelzen und das Krystallwasser bei 100° nicht völlig verlieren. Schmilzt wasserfrei bei 135°. Weniger löslich in Wasser als das Isomere (s. o.). Unlöslich in wässeriger Natronlauge. Giebt mit Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung weissen Niederschlag (Me., Eyton, Soc. 77, 1160). Verwendung für Azofarbstoffe: G., D.R.P. 112713; C. 1900 II, 663. — Monochlorhydrat $C_{12}H_{11}N_3.HCl$. Nadeln mit 1 Mol. H_2O aus Wasser. Schmelzp.: 252°. — Dichlorhydrat $C_{12}H_{11}N_3.2HCl.H_2O$. Nadeln. Bei 150° bis 160° entweicht das Wasser und 1 Mol. HCl. — $C_{12}H_{11}N_3.HNO_3.\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln aus Wasser. — $C_{12}H_{11}N_3.H_2SO_4.2H_2O$. Nadeln aus Wasser. Leichter löslich in heissem Wasser als das Sulfat der isomeren Base (s. o.). — Pikrat $C_{12}H_{11}N_3.C_6H_3O_7N_3$. Sphärische Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 236°.

***Acetylderivat der Base von Markfeldt, Acetyl-Aethenyltriaminonaphtalin** $C_{14}H_{13}ON_3 = C_2H_3O.NH.C_{10}H_5\langle{}^{NH}_{N}\rangle C.CH_3$ (*S. 1172, Z. 20—26 v. o.*). Unlöslich in wässerigem Alkali (Me., E., *Soc.* 77, 1163). — $C_{14}H_{13}ON_3.HCl.H_2O$. Nadeln. Das Wasser entweicht theilweise bei 165°. — Pikrat $C_{14}H_{13}ON_3.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzpunkt 287° (unter Zersetzung) (Me., E.).

N-Methyl-Acetyl-Aethenyltriaminonaphtalin $C_{15}H_{15}ON_3 = C_2H_3O.NH.C_{10}H_5\langle{}^{N(CH_3)}_{N}\rangle C.CH_3$. *B.* Aus der Silberverbindung des Acetyl-Aethenyltriaminonaphtalins (s. o.) mit CH_3J in methylalkoholischer Lösung beim Erwärmen (Me., E., *Soc.* 77, 1165). — Schuppen. Schmelzp.: ca. 256° (unter Zersetzung). Enthält 1 Mol. Wasser, das nicht ohne Zersetzung entweicht.

6- oder 7-Sulfonsäure des Aethenyl-1,2,4-Triaminonaphtalins $C_{12}H_{11}O_3N_3S + H_2O = (HO_3S)(H_2N)C_{10}H_4<^{NH}_{N}>C.CH_3 + H_2O$. *B.* Aus dem Sulfat der Base von Marckfeldt (S. 828) durch schwaches Erwärmen mit 3—4 Thln. rauchender Schwefelsäure (ca. 20 % Anhydrid) (G., *B.* **33**, 2315). — Vierseitige rhombische Tafeln oder Prismen aus Wasser; Nadeln aus verdünnter Salzsäure. Liefert mit Tetrazoverbindungen tiefblaue Farbstoffe.

2) ***2,7-Diaminocarbazol*** $H_2N\cdot C_6H_3<^{C_6H_3}_{NH}>\cdot NH_2$ (*S. 1172*). [*B.* .... (Täuber, *B.* **23**, ...]; D.R.P. 58165; *Frdl.* **III**, 38]. — Verwendung zur Erzeugung von Azofarben auf der Faser: Höchster Farbw., D.R.P. 98432; *Frdl.* **V**, 484.

3) ***3,6-Diaminocarbazol*** (*S. 1172*). *B.* Bei der Reduction von Dinitrocarbazol (vgl. S. 238) mit Zinkstaub + NaOH (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 46438; *Frdl.* **II**, 448; vgl. auch Wirth, D.R.P. 128853; *Frdl.* **VI**, 58; D.R.P. 139568; *C.* **1903** I, 746). — Diazotirtes Diaminocarbazol vereinigt sich mit Salicylsäure zu einem in Wasser leicht löslichen, ungebeizte Baumwolle goldgelb färbenden Farbstoff (Carbazolgelb). Verwendung zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser: Höchster Farbw., D.R.P. 98432; *C.* **1898** II, 1110; *Frdl.* **V**, 484. — Chlorhydrat. Nadeln. Schwer löslich in Salzsäure. — *Sulfat. Leicht in löslich in verdünnten Säuren.

4) ***Base*** $C_{10}H_6<^{N.CH.CH_3}_{N.NH}$ (*S. 1172*). **Methyl-Nitrophenyldihydronaphtotriazin** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1396, Z. 1 v. o.*

Methyl-Aminophenyldihydronaphtotriazin *s. Hptw. Bd. IV, S. 1396, Z. 5—10 v. o.*

5) ***3-Hydrazinocarbazol*** (C₁₂H₇·NH)·NH.NH₂. **Carbazolhydrazinosulfonsäure** $C_{12}H_{11}O_3N_3S = HN:C_{12}H_7.NH.NH.SO_3H$. *B.* Man erhält das Natriumsalz durch Reduction des carbazoldiazosulfonsauren Salzes (Spl. zu Bd. IV, S. 1558) mit Natriumamalgam (Ruff, Stein, *B.* **34**, 1682). — $Na.C_{12}H_{10}O_3N_3S$. Gelbe Krystalle. Löslich in Wasser.

Verbindungen $C_{12}H_{11}ON_3$. a) 2,4-Diaminophenoxazin: $H_2N\cdot C_6H_2(NH_2)<^{NH}_{O}>C_6H_4$. *B.* Durch Reduction von 2,4-Dinitrophenoxazin (Hptw. Bd. II, S. 713, Z. 11 v. u.) mit $SnCl_2$ + HCl in Alkohol (Kehrmann, Thomas, *B.* **32**, 2603). — $(C_{12}H_{11}ON_3.HCl)_2SnCl_4 + 6H_2O$. Graugelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Oxydirt sich rasch.

Diacetylderivat $C_{16}H_{15}O_3N_3 = (CH_3.CO.NH)_2C_6H_2<^{NH}_{O}>C_6H_4$. *B.* Durch Einwirkung von Acetanhydrid auf ein Gemisch des Zinndoppelsalzes von Diaminophenoxazin (s. o.) mit (6 Mol.) entwässertem Natriumacetat (K., Stampa, *A.* **322**, 25). — Hellgraugelbe Nadeln (aus heissem Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Oxydirt sich in Lösung sehr schnell an der Luft unter Braunfärbung.

b) 2,7-Diaminophenoxazin $H_2N\cdot C_6H_3<^{NH}_{O}>C_6H_3\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduction von 2,7-Dinitrophenoxazin mit $SnCl_2$ + HCl (Kehrmann, Saager, *B.* **36**, 479). — $SnCl_4$-Doppelsalz. Nadeln.

4. *Basen $C_{13}H_{13}N_3$ (*S. 1172—1175*).

1) ***Bis-p-Aminophenyl-Iminomethan*** $HN:C(C_6H_4.NH_2)_2$ (*S. 1172—1175*). **Bis-p-methylaminophenyl-Iminomethan, symm. Dimethyldiaminodiphenylmethanimid** $C_{15}H_{17}N_3 = NH:C(C_6H_4.NH.CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen eines mit NH_4Cl und NaCl vermischten Gemenges von symm. Dimethyldiaminodiphenylmethan (S. 646) und Schwefel im Ammoniakstrome (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 68011; *Frdl.* **III**, 92). — Gelbes Pulver. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Färbt tannirte Baumwolle grünstichig gelb.

[illegible] [illegible] — Ist in Wasser schwer löslich [illegible] Mit Natronlauge [illegible] [illegible] [illegible] Gehalt an echter Ammoniumbase an [illegible] — Palmitat: [illegible] Orange gefärbtes Pulver. Schmelzp.: 57° [illegible] Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und [illegible], weniger löslich in Aether [illegible] Z. Ang. 1896, [illegible]. — Stearat. Schmelzpunkt: [illegible] (G., B., Z. Ang. 1896, [illegible]).

Methylauramin [illegible] B. Aus Auraminjodmethylat (s. u.) beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge (Graebe, B. 35, [illegible]). Entsteht als methylschwefelsaures Salz aus Auraminbase (s. o.) und Dimethylsulfat in kaltem Aether [illegible] der Theorie, nebenher bildet sich das Additionsproduct aus Michler'schem Keton und Dimethylsulfat); das Salz wird mit kaltem Ammoniak zerlegt (Zenker, J. pr. [2] 66, [illegible]). — [illegible], schwach grünstichige Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 133° (Z.), [illegible] (G.). Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. — Chlorhydrat, Auramin-Chlormethylat $C_{18}H_{24}N_3Cl$. Gelber blätteriger Niederschlag (aus der Lösung des Methylsulfats durch KCl). Schmelzp.: 225°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (Z.). — $(C_{18}H_{24}N_3Cl)_2PtCl_4$. Rothgelbe Blättchen aus [illegible]. Zersetzt sich bei 190—200°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig (Z.). — $C_{18}H_{24}N_3Br$. Nadeln. Schmelzp.: 2[illegible]°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol (Z.). — Jodhydrat, Auraminjodmethylat $C_{18}H_{24}N_3J$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:NH(CH_3)J$. B. Beim Verdunsten der Lösung von Auramin in Methyljodid oder durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Auramin mit 1 Mol.-Gew. CH_3J in Benzollösung auf dem Wasserbade oder durch Erhitzen von Auramintrijodmethylat (s. u.) auf 90—100° (G., B. 35, 2615). Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 235—240° (G.); 259° (Z.). Leicht löslich in Salzsäure, schwer in Wasser, unlöslich in Benzol. Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge entsteht Methylauramin (s. o.). — $C_{18}H_{24}N_3J.J_2$. Rothbraune violettschimmernde Nadeln. Schmelzp.: 178° (Z.). — $C_{18}H_{24}N_3J.J_4$. Grünglänzende rhombische Krystalle. Schmelzp.: 128—129° (Z.). — $C_{18}H_{24}N_3J.J_6$. Tiefviolette Nadeln. Schmelzpunkt: 100°. Verliert leicht Jod (Z.). — $C_{18}H_{24}N_3J.J_2Br$. Fast schwarze Blättchen. Leicht löslich in Alkohol. Spaltet schon im Vacuum Jod ab unter Zersetzung (Z.). — Trichromat $(C_{18}H_{24}N_3)_2Cr_3O_{10}$. Hellrothbraune Blättchen aus Wasser. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 70°. Leicht löslich in heissem Wasser (Z.). — Methylschwefelsaures Salz des Methylauramins $C_{18}H_{24}N_3.O.SO_2.O.CH_3$. Goldgelbe, stark lichtbrechende Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 225°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt sehr bitter. Wird durch Wasser allmählich gespalten unter Bildung von Michler'schem Keton. Das Absorptionsspectrum ist gegenüber dem von Auramin nach Grün verschoben (Z.). — Rhodanid $C_{18}H_{24}N_3.CNS$. Gelbe Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 213—214° (Z.). — Pikrat $C_{18}H_{23}N_3.C_6H_3O_7N_3$. Gelbrothe Blättchen. Zersetzt sich bei 225°. Schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser (Z.).

Auramintrijodmethylat $C_{20}H_{30}N_3J_3$ = $[J(CH_3)_3N.C_6H_4]_2C:NH(CH_3)J$. B. Beim Erhitzen von Auramin (s. o.) mit überschüssigem Methyljodid im geschlossenen Gefäss auf 100° (G., B. 35, 2618). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 165°.

Aethylauramin $C_{19}H_{25}N_3 = C_2H_5.N:C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Auramin (S. 830), C_2H_5J und Zinkoxyd (Höchster Farbw., D.R.P. 136616; *C.* **1902** II, 1376). — Farblose Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 130—131°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in heissem Sprit oder Chloroform. Färbt Baumwolle, die mit Tannin und Brechweinstein gebeizt ist, rein gelb mit grünem Stich.

***Phenylauramin** $C_{23}H_{25}N_3 = C_6H_5.N:C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (*S. 1173*). {*B.* .... (Feermann, ...}; Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 29060; *Frdl.* **I**, 100). Aus „Michler'schem Keton" und Anilin bei 280° (G., *B.* **35**, 2619). Beim Erhitzen von Tetramethyldiaminodiphenylmethan mit Anilin und Schwefel auf 200° (Feer, D.R.P. 53614; *Frdl.* **II**, 60). Beim Erhitzen von Dimethylaminobenzanilid mit Dimethylanilin und $POCl_3$ (H. F., D.R.P. 44077; *Frdl.* **II**, 24). — Gelbliches Krystallpulver. Schmelzp.: 172°. Schwer löslich in Alkohol. — $C_{23}H_{25}N_3.HJ$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 242°. Reichlich löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Wasser (G.).

***Methylphenylauraminiumsalze** $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2C:N(C_6H_5)(CH_3)X$ (*S. 1173*). — Jodid, Phenylauramin-Monojodmethylat $C_{24}H_{28}N_3J = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2C:N(C_6H_5)(CH_3)J$. *B.* Beim Erwärmen äquivalenter Mengen der Componenten in Benzollösung auf dem Wasserbade (G., *B.* **35**, 2620). Gelblichrothe Krystalle. Schmelzp.: 214°. Bei mässigem Erwärmen mit Alkali entsteht Methylanilin. — Rhodanid $C_{25}H_{28}N_4S = (CH_3)_2N.C_6H_4.C[N(CH_3)(C_6H_5)]:C_6H_4:N(CH_3)_2.SCN$ oder $(CH_3)_2N.C_6H_4.C[:N(CH_3)(C_6H_5)(SCN)].C_6H_4.N(CH_3)_2$ (vgl. G., *B.* **35**, 2615). *B.* Aus dem Chlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1173) und Rhodanammonium in wässeriger Lösung (neben anderen Producten) oder durch Erwärmen der alkoholischen Lösung des Hydrocyanmethylphenylauramins mit Schwefel (Stock, *B.* **33**, 318). Granatrothe Krystalle (aus 60%igem Alkohol).

Phenylauramin-Trijodmethylat $C_{26}H_{34}N_3J_3 = [J(CH_3)_3N.C_6H_4]_2C:N(C_6H_5)(CH_3)J$. *B.* Beim Erwärmen von Phenylauramin (s. o.) mit überschüssigem CH_3J im geschlossenen Gefässe im Wasserbade (G., *B.* **35**, 2620). — Rubinrothe Krystalle. Schmelzp.: 185°.

Bis-p-diäthylaminophenyl-Phenyliminomethan, Tetraäthyldiaminodiphenylmethylen-Anilin $C_{27}H_{33}N_3 = [(C_2H_5)_2N.C_6H_4]_2C:N.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Diäthylaminobenzanilid mit Diäthylanilin und $POCl_3$ (H. F., D.R.P. 44077; *Frdl.* **II**, 25). — Gelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 124—125°. Schwer löslich in Alkohol.

Dimethyldiäthyldiaminodiphenylmethylen-Anilin $C_{25}H_{29}N_3 = [(CH_3)_2N.C_6H_4][(C_2H_5)_2N.C_6H_4]C:N.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Diäthylaminobenzanilid mit Dimethylanilin und $POCl_3$ (H. F., D.R.P. 44077; *Frdl.* **II**, 24). — Gelbes Krystallpulver. Schmelzpunkt: 136—137°. Schwer löslich in Alkohol.

***Aminophenylauramine** $C_{23}H_{26}N_4 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2C:N.C_6H_4.NH_2$ (*S. 1173—1174*). b) *p-Aminoderivat (*S. 1173—1174*). **N-p-Dimethylaminophenylauramin** s. *S. 395*.

c) Substituirte Auramine vom Typus des m-Aminophenylauramins ($(R_2N.C_6H_4)_2C:N\cdot C_6H_4\cdot NH_2$) wandeln sich beim Erhitzen für sich oder bei Gegenwart von m-Phenylendiamin mit oder ohne Condensationsmittel in gelbe bis braune phosphinähnliche Farbstoffe um (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 82989; *Frdl.* **IV**, 173).

***Tolylauramin** $C_{24}H_{27}N_3 = CH_3.C_6H_4.N:C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (*S. 1174*). a) *p-Tolylverbindung (*S. 1174*). *B.* Beim Schmelzen von Tetramethyldiaminodiphenylmethan mit p-Toluidin und Schwefel (Feer, D.R.P. 53614; *Frdl.* **II**, 60). Aus Dimethylaminobenzo-p-Toluidid, Dimethylanilin und $POCl_3$ (H. F., D.R.P. 44077; *Frdl.* **II**, 25). — Gelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 178° (H. F.); 163—165° (Fe.). Schwer löslich in Alkohol.

b) o-Tolylverbindung. *B.* Beim Schmelzen von Tetramethyldiaminodiphenylmethan mit o-Toluidin und Schwefel (Fe., D.R.P. 53614; *Frdl.* **II**, 60). Aus Dimethylaminobenzo-o-Toluidid, Dimethylanilin und $POCl_3$ (H. F., D.R.P. 44077; *Frdl.* **II**, 25). — Gelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 173—174° (H. F.); 163—165° (Fe.). Schwer löslich in Alkohol.

Benzylauramin $C_{24}H_{27}N_3 = C_6H_5.CH_2.N:C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Auramin (S. 830), Benzylchlorid und Magnesia (H. F., D.R.P. 136616; *C.* **1902** II, 1376). — Farblose Prismen (aus Sprit). Schmelzp.: 116°. Löslich in Chloroform und heissem Sprit, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether. Giebt mit Mineralsäuren gut charakterisirte Salze.

Tetramethyldiaminodiphenylmethylen-a-m-Xylidin $C_{25}H_{29}N_3 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2C:N.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethylaminobenzo-m-Xylidid, Dimethylanilin und $POCl_3$ (H. F., D.R.P. 44077; *Frdl.* **II**, 25). — Gelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 174—175°. Schwer löslich in Alkohol.

α-Naphtylauramin, Tetramethyldiaminodiphenylmethylen-α-Naphtylamin $C_{27}H_{27}N_3 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2C:N.C_{10}H_7$. Gelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 225°. Schwer löslich in Alkohol (H. F., D.R.P. 44077; *Frdl.* **II**, 25).

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

ltsverzeichniss der neunundfünfzigsten Lieferung,

entsprechend Bd. IV, S. 1119—1175 des Hauptwerkes.

Berücksichtigung der Litteratur für den IV. Ergänzungsband.

Schlusstermin für die vollständige Berücksichtigung der Litteratur: **1. Juli 1903.**

Eine weitere Berücksichtigung der Litteratur während des Druckes findet nicht statt.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

ERGÄNZUNGSBÄNDE

ZUR DRITTEN AUFLAGE DES

HANDBUCHS

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

F. BEILSTEIN.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT,

REDIGIRT VON

PAUL JACOBSON.

SECHZIGSTE LIEFERUNG

(ERGÄNZUNGSBAND IV, LIEFERUNG 14).

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

COMMISSIONSVERLAG VON LEOPOLD VOSS IN HAMBURG.

1906.

Benachrichtigung! Die P. T. Abonnenten, welche die Ergänzungsbände als Mitglieder der Deutschen chemischen Gesellschaft beziehen, wollen gefl. bei **Adressen-Veränderungen** über ihre neue Adresse der **Verlagsbuchhandlung Leopold Voss** (Hamburg, Hohe Bleichen 34) genaue Mittheilung machen. Nur hierdurch können Unregelmässigkeiten in der Zustellung der Lieferungen vermieden werden.

Reclamationen beliebe man an die **Geschäftsstelle der Deutschen chemischen Gesellschaft** (Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4) zu richten.

Verzeichnis der vorkommenden Abkürzungen.

1. Abkürzungen der Litteratur-Quellen.

A. = Liebig's Annalen der Chemie.
A. ch. = Annales de chimie et de physique.
Am. = American chemical Journal.
Am. Soc. = Journal of the american chemical Society.
A. Pth. = Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie.
Ar. = Archiv der Pharmazie.
B. = Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
B. Ph. P. = Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie.
Bl. = Bulletin de la société chimique de Paris.
C. = Chemisches Centralblatt.
C. r. = Comptes rendus de l'Académie des sciences.
Ch. I. = Chemische Industrie.
Ch. Z. = Chemiker Zeitung.
Chem. N. = Chemical News.
D. = Dingler's polytechnisches Journal.
D.R.P. = Patentschrift des Deutschen Reiches.
El. Ch. Z. = Elektrochemische Zeitschrift.
Fr. = (Fresenius') Zeitschrift für analytische Chemie.
Frdl. = Friedländer's Fortschritte der Theerfarbenfabrikation, Berlin, Springer.
G. = Gazzetta chimica italiana.
H. = Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie.
J. = Jahresbericht der Chemie.
J. pr. = Journal für praktische Chemie.
J. Th. = Jahresbericht der Thierchemie.
L. V. St. = Landwirthschaftliche Versuchsstationen.
M. = Monatshefte für Chemie.
P. C. H. = Pharmaceutische Centralhalle.
P. Ch. S. = Proceedings of the chemical Society.
Ph. Ch. = Zeitschrift für physikalische Chemie.
R. = Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
R. A. L. = Atti della reale Accademia dei Lincei (Rendiconti).
Soc. = Journal of the chemical society of London.
W. = Wiedemann's Annalen der Physik.
Z. = Zeitschrift für Chemie.
Z. a. Ch. = Zeitschrift für anorganische Chemie.
Z. Ang. = Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. B. = Zeitschrift für Biologie.
Z. El. Ch. = Zeitschrift für Elektrochemie.
Z. Kr. = Zeitschrift für Krystallographie.
Ж. = Journal der russischen chemischen Gesellschaft.

2. Fernere Abkürzungen.

a. = asymmetrisch.
B. = Bildung.
conc. = concentrirt.
corr. = corrigirt.
D = Dichte.
D^{16} = Dichte bei 16°.
D^{16}_{4} = Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser v. 4°.
Darst. = Darstellung.
Hptw. = Hauptwerk (3. Aufl. v. Beilstein's Handb. der organ. Chemie).
i. D. = im Dampf.
E = Elektrolytische Dissociationsconstante.
Kp = Siedepunkt.
Kp_{740} = Siedepunkt unter einem Drucke von 740 mm.
n (in Verbindung mit Namen) = normal.
n (in Verbindung mit Zahlen) = Brechungscoëfficient.
% = Procent.
%ig = procentig.
rac. = racemisch.
s = symmetrisch.
s. o. = siehe oben.
s. u. = siehe unten.
Schmelzp. = Schmelzpunkt.
Spl. = Supplement (Ergänzungsband).
V. = Vorkommen.
v. = benachbart.
verd. = verdünnt.
m = meta.
o = ortho.
p = para.

Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk

(Beilstein's Handbuch der organischen Chemie. III. Auflage.)

1. Ein *„Stern"* * vor dem Namen der Verbindung (im Ergänzungsband) bedeutet, dass die Verbindung schon im Hauptwerk an der entsprechenden Stelle beschrieben ist.

2. Die in *Klammern gesetzten, cursiv gedruckten Zahlen* hinter den mit * bezeichneten Verbindungen im Ergänzungsbande geben die Seite an, auf welcher die gleiche Verbindung im entsprechenden Bande des Hauptwerks zu finden ist.

3. Findet man im Texte eine *geschweifte Klammer* {...}, so bedeutet dies, dass die an die Klammer sich unmittelbar anschliessenden Angaben nur Ergänzungen zu denjenigen Sätzen des Hauptwerkes sind, welche durch die innerhalb der Klammer aufgeführten Stichworte bezeichnet sind.

4. In den *Seitenüberschriften* findet man in fetter Cursivschrift innerhalb geschweifter Klammern diejenigen Seiten des Hauptwerkes angegeben, zu welchen die auf der betreffenden Seite des Ergänzungsbandes befindlichen Ergänzungen gehören.

5. *Berichtigungen zum Hauptwerk* sind in Cursiv-Schrift gesetzt.

$C_{17}H_{21}N_3.H_2C_2O_4 + C_2H_5.OH$. Krystalle. Schmelzp.: 210° (unter Zersetzung). Löslich in Alkohol und Essigsäure, schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{17}H_{21}N_3.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 234°.

symm. Diäthyldiaminodi-o-tolylmethanimid $C_{19}H_{25}N_3 = HN:C[C_6H_3(CH_3).NH.C_2H_5]_2$. *B.* Analog der Dimethylverbindung (s. o.) (B. A.- u. S., D.R.P. 68004; *Frdl.* III, 91). — Blättchen aus Alkohol. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Färbt gebeizte Baumwolle gelb mit grünem Stich.

K. *Basen $C_nH_{2n-15}N_3$ (*S. 1176—1186*).

Patentlitteratur über *Induline* vgl. *Frdl.* I, 289—298; II, 188—214; III, 298 ff.; IV, 446—452.

Dialkylirte *Aposafranine* gehen bei Gegenwart von Sauerstoff oder von Sauerstoff abgebenden Mitteln durch Einwirkung von primären Aminen in Safranine über (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 102362; *C.* 1899 I, 1259).

Aposafraninsulfonsäuren: [Formel: $O_2S\cdot$ / $\cdot N:$ / $\cdot N\cdot$ / $:NR'R''$ / O / R] entstehen durch Behandeln von Aposafraninen mit Sulfiten oder Bisulfiten. Sie färben Wolle in saurem Bade in ähnlicher Nüance an, wie die unsulfonirten Producte. Beim Behandeln mit Ammoniak oder primären Aminen entstehen unter Elimination der Sulfogruppe Safranine, beim Behandeln mit Aetzalkalien Safraninone (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 102458; *C.* 1899 II, 504 und 103687; *C.* 1899 II, 640).

1. *Basen $C_{11}H_7N_3$ (*S. 1176*).

1) *Naphtotriazin* [Formel: Naphthalinring mit $=N-N$, $=N-\dot{C}H$]. N-Phenyl-Naphtoketodihydrotriazin $C_{17}H_{11}ON_3 = C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}N.N.C_6H_5\\N.CO\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Benzolazo-$\beta$-Naphtylamin und Phosgen (Busch, Hartmann, *B.* 32, 2971). Bei der Einwirkung von kalter alkoholischer Kalilauge auf das Aethylurethan des Benzolazo-β-Naphtylamins (B., H.). — Hellgelbe Nädelchen (aus Eisessig + Alkohol). Schmelzp.: 255°. Sehr wenig löslich, ausser in heissem Eisessig und $CHCl_3$. Wird von siedender alkoholischer Kalilauge unter Bildung von Benzolazo-β-Naphtylamin, CO_2 und Alkohol zerlegt.

2) *Chinopyrimidin* $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH:C.CH:N\\N\ \ \ C.N{=}CH\end{smallmatrix}$. 2,4-Dioxy-Chinopyrimidin $C_{11}H_7O_2N_3 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH:C.CO.NH\\N{=}C.NH.CO\end{smallmatrix}$. *B.* Durch 1—2-stdg. Erhitzen von Barbitursäure mit o-Aminobenzaldehyd und Wasser auf 100° (Conrad, Reinbach, *B.* 34, 1341). — Krystallinische Masse aus Eisessig. Schmilzt noch nicht bei 280°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Wird von Natronlauge bei 200° unter Abspaltung von CO_2 und NH_3 in Carbostyril-β-Carbonsäure übergeführt. — $C_{11}H_7O_2N_3.HCl$. — $Na.C_{11}H_6O_2N_3 + 2H_2O$. Gelbe Flocken.

2. *Basen $C_{12}H_9N_3$ (*S. 1176—1180*).

1 und 2) *2(3)-*Aminophenazin:*

[Formeln: HN: ... =N— ... ·NH· = H_2N· ... :N· ... :N· = H_2N· ... ·N· ... ·N·] u. s. w. (*S. 1176—1180*).

*9-N-Phenylderivat, Aposafranin $C_{18}H_{13}N_3$ = [Formel: HN: ... :N· ... ·N· ... C_6H_5] (*S. 1176*). *B.* Durch Erwärmen der wässerigen Lösung des Zinndoppelsalzes vom Leukoisophenosafraninium-

chlorid (Spl. zu Bd. IV, S. 1278) mit etwas Soda, Ammoniak oder Anilin (Kehrmann, Kramer, *B.* 33, 3078). — Aposafranin liefert, als Chlorhydrat mit Aminen und Diaminen gekocht, Induline und Fluorindine (O. Fischer, Giesen, *B.* 30, 2489). — Bromhydrat, 3-Amino-N-Phenylphenazoniumbromid $C_{18}H_{14}N_3Br = H_2N.C_6H_3<{N \atop N(C_6H_5)(Br)}>C_6H_4$. Dunkelrothe, grünlichschimmernde Prismen aus Alkohol (O. F., Herr, *B.* 33, 1488).

S. 1176, Z. 1 v. u. statt: „1888" lies: „1188".
S. 1176, Z. 1 v. u. füge hinzu: „$C_{18}H_{10}O_3N_6.HCl$".

2-N-p-Tolylaposafranin $C_{25}H_{19}N_3 = CH_3.C_6H_4.N:C_6H_3<{N \atop N(C_6H_5)}>C_6H_4 = CH_3.C_6H_4.N.C_6H_3<{N \atop N(C_6H_5)}>C_6H_4$ u. s. w. *B.* Durch kurzes Kochen der alkoholischen Lösung des 3-p-Toluidino-N-Phenylphenazoniumbromids (s. u.) mit Ammoniak (O. F., H., *B.* 33, 1489). — Dunkelviolette Nadeln aus Benzol-Alkohol. Schmelzp.: 196°. Leicht löslich, ausser in Wasser und Ligroïn. — Platindoppelsalz des Chlorhydrats (3-p-Toluidino-N-Phenylphenazoniumchlorids) $(C_{25}H_{20}N_3Cl)_2PtCl_4 = [CH_3.C_6H_4.NH.C_6H_3<{N \atop N(C_6H_5)(Cl)}>C_6H_4]_2PtCl_4$. Goldglänzende Blättchen. — Bromhydrat $C_{25}H_{20}N_3Br$. *B.* Durch kurzes Erwärmen äquimolekularer Mengen von 3-Chlor-N-Phenylphenazoniumbromid und p-Toluidin in verdünntem Alkohol. Bronceglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit blauvioletter, in conc. Schwefelsäure mit grüner Farbe (O. F., H.).

***Acetylaposafranin** $C_{20}H_{15}ON_3 = C_2H_3O.N:C_6H_3<{N \atop N(C_6H_5)}>C_6H_4$ (*S. 1177*). Die Salze gehen in das Monoacetylderivat des Phenosafranins (Hptw. Bd. IV, S. 1282) über, wenn man ihre alkoholische Lösung mit NH_3 versetzt und unter Umschütteln einige Stunden an der Luft stehen lässt (Kehrmann, Schaposchnikow, *B.* 30, 1565).

S. 1177, Z. 28 v. o. statt: „2245" lies: „2285".

***Triphenoxazin-N-Phenylazin** $C_{24}H_{15}ON_3 = C_6H_4<{O \atop N}>C_6H_2<{N \atop N(C_6H_5)}>C_6H_4$ (*S. 1177*). *B.* Durch Reduction des N-Methyl-Triphenoxazin-N-Phenylazoniumchlorids (S. 879) mit $SnCl_2$ + HCl oder Zinkstaub + Eisessig und darauf folgende Oxydation der entstandenen Leukoverbindung an der Luft; daneben bilden sich kleine Mengen Methyl-o-Aminophenol, Oxyaposafranon und braune Nadeln vom Schmelzp.: 240° (Diepolder, *B.* 34, 2273; vgl. D., *B.* 35, 2822). Durch 10-stdg. Erhitzen von Bz-I-Oxybenzolazoxindon und o-Aminodiphenylaminchlorhydrat in Alkohol auf 100°, neben viel Triphendioxazin und einer alkalilösliche, gelbe Krystalle vom Schmelzp.: 260—270° bildenden Verbindung (Oxyaposafranon?) (D., *B.* 35, 2821). — Grünglänzende Nadeln (aus Nitrobenzol oder Benzol). Schmilzt noch nicht bei 330°. Sublimirt in goldglänzenden Nadeln. Mit violettstichig rother Farbe löslich in 25 Thln. siedendem Nitrobenzol, 30 Thln. siedendem Benzoësäureäthylester, 200 Thln. siedendem Chloroform und 600 Thln. siedendem Benzol. Die mit Ligroïn versetzte Benzollösung fluorescirt ziegelroth. Die blaue Lösung in conc. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Wasser violettblau mit rother Fluorescenz. In Eisessig mit tief violettblauer Farbe und rothem Dichroismus leicht löslich. — $C_{24}H_{15}ON_3.HCl + 2H_2O$. Grünglänzende Nadeln. — $(C_{24}H_{15}ON_3.HCl)_2PtCl_4$. Blaue, in Wasser unlösliche Flocken.

3-Oxamino-N-Phenylphenazoniumanhydrid $C_{18}H_{13}ON_3$ = *B.* Man erwärmt eine Lösung von 1 Mol. des Zinnchloriddoppelsalzes des Phenylphenazoniumchlorids in wässerigem Alkohol mit einer mit festem Natriumacetat (12 Mol.) versetzten wässerigen Lösung von 6 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat (Kehrmann, Becker, Capatina, *A.* 322, 72). — Dunkelrothe Kryställchen (aus Alkohol + Benzol). Unlöslich in Wasser und in Laugen, ziemlich löslich in Alkohol, Benzol und Essigsäure mit fuchsinrother Farbe. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist grün gefärbt und wird auf Wasserzusatz violettroth.

***2-Amino-7-Oxyphenazin** $C_{12}H_9ON_3 = H_2N.C_6H_3<{N \atop N}>C_6H_3.OH$ (*S. 1178*). *B.* Aus seiner 6-Sulfonsäure (S. 885) durch Erhitzen mit verdünnten Säuren (Cassella & Co., D.R.P. 126175; *C.* 1901 II, 1107).

2-Amino-3-Oxyphenazin $C_{12}H_9ON_3$ = . *B.* Bei der Oxydation von o-Phenylendiamin mit $FeCl_3$ in stark salzsaurer Lösung, neben geringeren Mengen 2,3-Diaminophenazin (Hptw. Bd. IV, S. 1281) (ULLMANN, MAUTHNER, *B.* **35**, 4303). — Gelbe Krystalle aus Alkohol. Unlöslich in Aether und Benzol, sehr wenig löslich in heissem Nitrobenzol. Löslich in Alkohol mit grüner Fluorescenz, in conc. Schwefelsäure mit braunrother Farbe. Löslich in kaltem Ammoniak und verdünnter Natronlauge. Liefert beim Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure auf 200° 2,3-Dioxyphenazin, mit Benzoësäure und o-Phenylendiamin Homofluorindin (Hptw. Bd. IV, S. 1300). — Nitrat $C_{12}H_9ON_3.HNO_3$. Dunkelrothe Nadeln. Leicht löslich in Wasser mit grüner Fluorescenz.

2-Acetamino-3-Oxyphenazin $C_{14}H_{11}O_2N_3 = (HO)(CH_3.CO.NH)C_6H_2<\overset{N}{\underset{N}{}}>C_6H_4$. *B.* Durch Lösen von 2-Acetamino-3-Acetoxyphenazin (s. u.) in verdünnter warmer Natronlauge (U., M., *B.* **35**, 4305). — Rothbraune Nadeln aus Alkohol. Schmilzt nicht bis 340°. Sehr wenig löslich in Benzol, löslich in H_2SO_4 mit rother, in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe.

2-Acetamino-3-Acetoxyphenazin $C_{16}H_{13}O_3N_3 = (CH_3.CO.O)(CH_3.CO.NH)C_6H_2<\overset{N}{\underset{N}{}}>C_6H_4$. Farblose Nadeln (aus Toluol). Schmelzp.: 280° (ca.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Toluol (U., M., *B.* **35**, 4305).

***Safraninon** $C_{18}H_{13}ON_3$ = (*S. 1178—1179*). Beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali entsteht ein violetter Baumwollfarbstoff (C. & Co., D.R.P. 126175; *C.* **1901** II, 1107).

2-Amino-7-Oxyphenazinsulfonsäure(6) $C_{12}H_9O_4N_3S$ = . *B.* Man condensirt 4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol mit 4-Aminophenolsulfonsäure(2), reducirt das Condensationsproduct und oxydirt nun mit Weldonschlamm (CASSELLA & Co., D.R.P. 126175; *C.* **1901** II, 1107). — Zinnoberrothes krystallinisches Pulver. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in heissem Wasser mit orangerother Farbe, mit Natronlauge gelb, mit Säuren roth. Lösung in conc. Schwefelsäure braunroth, beim Verdünnen mit wenig Wasser schmutzig grün, mit viel Wasser roth. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren im Autoclaven entsteht 2-Amino-7-Oxyphenazin (S. 834). Beim Schmelzen mit Schwefel und Schwefelalkali entsteht ein bordeauxvioletter Baumwollfarbstoff.

2-Amino-7-Oxyphenazinsulfonsäure(8) $C_{12}H_9O_4N_3S$ = (Zur Constitution vgl.: C. & Co., D.R.P. 126175; *C.* **1901** II, 1107). *B.* Aus dem Natriumsalz der Diaminooxydiphenylaminsulfonsäure, welche aus 2′,4′-Dinitro-4-Oxydiphenylaminsulfonsäure(8) durch Reduction entsteht, durch Einwirkung von Luft oder anderen Oxydationsmittel (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 120561; *C.* **1901** I, 1130). — Grünglänzende Kryställchen. Die gelblichrothe Lösung in Wasser wird auf Zusatz von Natronlauge mehr orangefarben, von Säuren mehr blau. Grosser Ueberschuss an Säure erzeugt einen grünlich glänzenden, krystallinisch werdenden Niederschlag. Die trübviolette Lösung in conc. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Eiswasser blaustichig kirschfarben, schliesslich gefällt. Zinkstaub und Salzsäure entfärben die wässerige Lösung. Beim Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelnatrium entsteht ein schwarzer Baumwollfarbstoff.

8) Derivate von ***Aminophenazinen*** ungewisser Stellung. **Isosafraninon** $C_{18}H_{13}ON_3$ = oder

B. Durch Zersetzung des 1-Amino-3-Oxy- bezw. 1-Oxy-3-Amino-Phenylphenazoniumchlorids (S. 836) mit NH_3 (KEHRMANN, KRAMER, *B.* **33**, 3076). — Schwarzbraune Nadeln. Schmelzp.: 310—315° (unter Zersetzung). Mit

grüner Farbe ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. — Chlorhydrat, 1-Amino-3-Oxy- bezw. 1-Oxy-3-Amino-Phenylphenazoniumchlorid $C_{18}N_{14}ON_3Cl = C_6H_4<{}^{N}_{N}>C_6H_2(OH)(NH_2)$ (am N: Cl, C_6H_5). *B.* Durch mehrstündiges Kochen von Isophenosafranin (Spl. zu Bd. IV, S. 1285) mit verdünnter Schwefelsäure und Aussalzen mit Chlornatrium (Kε., Kʀ., *B* **33**, 3075). Violettbraune Nadeln aus Alkohol. Leicht löslich in Alkohol mit fuchsinrother Farbe. Auf Zusatz von Ammoniak oder Ammoniumcarbonat zur heissen wässerigen Lösung scheidet sich Isosafraninon (S. 835) ab. — Nitrat $C_{18}H_{14}ON_3.NO_3$. Schwarzbraune Nadeln. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in verdünnter Salpetersäure. — Dichromat $(C_{18}H_{14}ON_3)_2Cr_2O_7$. Violettbraune Flocken. Schwer löslich in Wasser.

Verbindungen $C_{12}H_9ON_3$. a) 2-Aminophenoxazim(?) $H_2N\cdot C_6H_3<{}^{N}_{O}>C_6H_3:NH$.

Hydrat, 2,7-Diaminophenazoxoniumhydroxyd $C_{12}H_{11}O_2N_3 = H_2N\cdot C_6H_3<{}^{N}_{O(OH)}>C_6H_3\cdot NH_2$

B. Durch Einleiten von Luft in eine ammoniakalische, 70° warme Lösung von 2,7-Diaminophenoxazin (S. 829). Hierbei färbt sich die Lösung zunächst violett und scheidet grüne Nadeln eines chinhydronartigen Zwischenproducts ab; bei weiterer Oxydation wird die Lösung rothviolett mit intensiv feuerrother Fluorescenz; sie wird dann salzsauer gemacht, zum Sieden erhitzt und mit gesättigter NaCl-Lösung vermischt, worauf sich das Chlorid (s. u.) ausscheidet. Aus der Mutterlauge wird der Rest des Farbstoffes mit Salpeter als schwer lösliches Nitrat (broncefarbene Nädelchen) gefällt (Kehrmann, Saager, *B.* **36**, 479). — Chlorid $C_{12}H_{10}ON_3Cl + H_2O$. Broncefarbene oder metallgrüne Nadeln (aus sehr verdünnter Salzsäure). In Wasser und Alkohol mit rothvioletter Farbe und feuerrother Fluorescenz leicht löslich. Färbt veilchenblau. Lösung in conc. Schwefelsäure veilchenblau, auf Wasserzusatz fuchsinroth, beim Neutralisiren violett mit rother Fluorescenz. Durch Verkochen der mit 1 Mol.-Gew. Nitrit dargestellten gelbrothen Diazoverbindung bildet sich ein gelbrother, schwach fluorescirender Farbstoff (Aminophenoxazoniumchlorid), der mit Anilin ein grünblaues Product liefert. — Dichromat $(C_{12}H_{10}ON_3)_2Cr_2O_7$. Bronceglänzende Nädelchen. — Platinsalz $(C_{12}H_{10}ON_3)_2PtCl_6$. Metallgrüne Nädelchen. Etwas löslich in Wasser.

Derivate s. *Hptw. Bd. IV, S. 1178.*

N,N'-Diphenylderivat, Anhydrid des Dianilinophenazoxoniumhydroxyds $C_{24}H_{17}ON_3 = C_6H_5.NH.C_6H_3<{}^{N}_{O}>C_6H_3:N.C_6H_5 = C_6H_5.NH.C_6H_3<{}^{N}_{O}>C_6H_3.N.C_6H_5$ (O–N verbunden). *B.* Aus dem Chlorhydrat (s. u.) durch Umsetzung mittels Na_2CO_3 (Kε., Stampa, *A.* **322**, 14). — Grünglänzendes Krystallpulver. — Chlorhydrat $C_{24}H_{17}ON_3.HCl = C_6H_5.NH.C_6H_3<{}^{N}_{O(Cl)}>C_6H_3.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Anilinchlorhydrat und Anilin auf das Anhydrid oder Chlorid des 2-Anilinophenazoxoniumhydroxyds bei gewöhnlicher Temperatur. Goldglänzende Flitter (aus heissem salzsäurehaltigem Alkohol). Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem Wasser, leicht in einem Gemisch von Wasser und Alkohol. Löslich in englischer Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das unlösliche Sulfat ab. Färbt in wässeriger Lösung tannirte Baumwolle fast genau wie Capriblau.

N,N'-Di-p-tolyl-Amino-Oxy-Phenoxazim $C_{26}H_{21}O_2N_3 = C_7H_7.NH\cdot C_6H_3<{}^{N}_{O}>C_6H_2(OH):N.C_7H_7 = C_7H_7.NH\cdot C_6H_2(OH)<{}^{N}_{O}>C_6H_3:N.C_7H_7$.

B. Aus m-Oxyphenyl-p-Tolylnitrosamin (Hptw. Bd. II, S. 715, Z. 9 v. o.) und m-Oxyphenyl-p-Tolylamin in siedendem Alkohol durch conc. Schwefelsäure (Gnehm, Veillon, *J. pr.* [2] **65**, 71). — Blauschwarze Nadeln. In Benzol und Aether blauroth, in Alkohol blau, in Eisessig blaugrün löslich, in Wasser unlöslich. Conc. Schwefelsäure löst mit blauer Farbe. — $C_{26}H_{21}O_2N_3.H_2SO_4$. Dunkelblaues, bronceglänzendes Pulver.

b) 8-Amino-Phenoxazim(7) $H_2N \cdot C_6H_3 \begin{matrix} \cdot N: \\ \cdot O \cdot \end{matrix} C_6H_3 : NH$. *Als* **Derivate** *können die im Hptw. Bd. IV, S. 1180, Z. 6—15 v. o. aufgeführten Verbindungen angesehen werden.*

c) 4-Amino-Phenoxazim(2):

— Bromhydrat, 2,4-Diaminophenazoxoniumbromid $C_{12}H_{10}ON_3Br = (H_2N)_2C_6H_2 < \begin{matrix} N \\ O(Br) \end{matrix} > C_6H_4$? *B.* Durch die mit Natriumacetat versetzte wässerige Lösung des 2,4-Diaminophenoxazin-$SnCl_4$-Doppelsalzes (S. 829) leitet man Luft und fällt dann mit NaBr (Kehrmann, Thomas, *B.* 32, 2604). Schwarze Blätter aus Wasser. Die grünlich braune, wässerige Lösung schmeckt bitter. Die durch Natriumcarbonat in Freiheit gesetzte Base löst sich in Aether mit rothgelber Farbe. Dichromat $(C_{12}H_{10}ON_3)_2Cr_2O_7$. Dunkelbrauner krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser.

Bisacetaminophenazoxoniumbromid $C_{16}H_{14}O_2N_3Br = (CH_3.CO.NH)_2C_6H_2 < \begin{matrix} N \\ O(Br) \end{matrix} > C_6H_4$. *B.* Man oxydirt in kaltem Wasser aufgeschwemmtes 2,4-Bisacetaminophenoxazin (S. 829) mit kalter angesäuerter $FeCl_3$-Lösung und sättigt die klare dunkelgrüne Flüssigkeit mit festem NaBr (K., Stampa, *A.* **322**, 26). — Stahlglänzendes Krystallpulver. Löslich in reinem Wasser mit lauchgrüner Farbe ohne Fluorescenz und in englischer Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe. Die wässerige Lösung entfärbt sich beim Erhitzen unter Bildung eines rothen Niederschlags.

Diaminophenazoxon $C_{12}H_9O_2N_3$ = *B.* Aus Bisacetaminophenazoxon (s. u.) beim Erwärmen mit 50%iger Schwefelsäure im Wasserbade (K., St., *A.* **322**, 30). — Metallisch grünglänzende Nadeln (aus siedendem Alkohol). Schwer löslich in Wasser, leicht in siedendem Alkohol mit veilchenblauer Farbe. — Sulfat. Braunes sandiges Krystallpulver. Unlöslich in verdünnter Schwefelsäure.

Bisacetaminophenazoxon $C_{16}H_{13}O_4N_3$ = *B.* Man oxydirt 2,4-Bisacetaminophenoxazin mittels kalter angesäuerter $FeCl_3$-Lösung zum entsprechenden Bisacetaminophenazoxoniumsalz (vgl. oben) und lässt auf dieses überschüssiges $FeCl_3$ in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur einwirken (K., St., *A.* **322**, 27). — Chocoladebraune mikroskopische Nädelchen (aus Nitrobenzol). Unlöslich in Wasser und Laugen, sehr wenig löslich in Alkohol, Benzol und kaltem Nitrobenzol, ziemlich löslich in siedendem Nitrobenzol. Englische Schwefelsäure löst orangefarben.

Bisacetamino-Methoxyphenazoxoniummethylsulfat $C_{18}H_{19}O_8N_3S$ = *B.* Durch Einwirkung von 1½—2 Mol.-Gew. Dimethylsulfat auf eine auf 150—160° abgekühlte Lösung von Bisacetaminophenazoxon (s. o.) in siedendem Nitrobenzol (K., St., *A.* **322**, 28). — Undeutlich krystallinisches, rothbraunes Pulver. Löslich in kaltem Wasser mit fuchsinrother Farbe. Liefert beim Stehen in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Kochen unter Abspaltung von Methylalkohol und H_2SO_4 Bisacetaminophenazoxon zurück. Beim Erwärmen mit Anilin entsteht Anilinobisacetaminophenazoxoniumanhydrid (Spl. zu Bd. IV, S. 1285).

d) Chinolin-Methenylazoximäthenyl $NC_9H_6.C < \begin{matrix} N.O \\ N \end{matrix} > C.CH_3$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 350.*

Verbindungen $C_{12}H_9N_3S$. a) 2-Amino-Phenthiazim(7), Thionin $H_2N \cdot C_6H_3 \begin{matrix} \cdot N: \\ \cdot S \cdot \end{matrix} C_6H_3 : NH$. **Derivate** und ähnliche Verbindungen *s. Hptw. Bd. II, S. 809 ff. u. Spl. Bd. II, S. 478 ff.*

b) 4-Amino-Phenthiazim(2) (s. Formel I). Bisacetaminophenazthion $C_{16}H_{13}O_3N_3S$ = Formel II. *B.* Durch Oxydation des Eisenchloriddoppelsalzes des 2.4-Bisacetaminophenazthioniumchlorids mittels $FeCl_3$ in wässeriger Lösung (Kehrmann, Schild, *A.* **322**, [illegible]). — Dunkelbraune Nädelchen aus siedendem Nitrobenzol. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol, ziemlich löslich in siedendem Nitrobenzol. Englische Schwefelsäure löst mit rothbrauner Farbe, die auf Wasserzusatz in [illegible] übergeht. Addirt, in Nitrobenzol gelöst, Dimethylsulfat unter Bildung von 2.4-Bisacetamino-7-Methoxyphenazthioniummethylsulfat (s. u.).

Formel I: NH_2 … :N· … HN … ·S·

Formel II: $CH_3.CO.NH$ N … $CH_3.CO.NH$· … ·O

2.4-Bisacetamino-7-Methoxyphenazthioniumhydroxyd $C_{17}H_{17}O_4N_3S$ = [Formel: $CH_3.CO.NH$ … :N· … $CH_3.CO.NH$· … :S· … ·O CH_3; OH]. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht durch Einwirkung von Dimethylsulfat (Hptw. Bd. I, S. 331) auf in Nitrobenzol gelöstes Bisacetaminophenazthion (s. o.) bei 110° (K., Sch., *A.* **322**, 53). — Bichromat $(C_{17}H_{16}O_3N_3S)_2Cr_2O_7$. Braunrother, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag. — Methylschwefelsaures Salz. Chocoladebraunes Pulver. Leicht löslich in Wasser mit violettrother Farbe. Giebt beim Stehen in wässeriger Lösung, schneller beim Erhitzen Bisacetaminophenazthion. Liefert beim Erhitzen mit alkoholischer Anilinlösung die Bisacetamino-Anilinophenazthioniumbase (Spl. zu Bd. IV, S. 1265).

3. *Basen $C_{13}H_{11}N_3$ (*S. 1180—1183*).

1) ***Benzenyl-1,2,4-Triaminobenzol, 2-Phenyl-5- (bezw. 6)-Amino-Benzimidazol*** $NH_2.C_6H_3<^{NH}_{N}>C.C_6H_5$ (*S. 1180—1181*). *B.* 2-Phenyl-5-Nitrobenzimidazol (S. 673) wird mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt (Pinnow, Wiskott, *B.* **32**, 904). — Blättchen aus Anilin, die bei 280° noch nicht schmelzen (P., W.). Schmelzp.: 296 bis 297° (Kym, *B.* **32**, 2179). Liefert Azofarbstoffe, welche Baumwolle direct färben, aber sehr lichtunecht sind (Lauth, *C. r.* **124**, 1106). — $C_{13}H_{11}N_3.2HBr$. Prismen. Schmelzpunkt: über 280° (P., W.). — Pikrat $C_{13}H_{11}N_3.2C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 220° (P., W.).

1-Phenyl-2-o-Nitrophenyl-6-Anilino-Benzimidazol, o-Nitrobenzenyl-2.4-Diphenyl-1,2,4-Triaminobenzol $C_{25}H_{18}O_2N_4 = C_6H_5.NH.C_6H_3<^{N(C_6H_5)}_{N}>C.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus o-Nitrobenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 9) und 2,4-Diphenyltriaminobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1122, Z. 28 v. u.) (O. Fischer, *A.* **286**, 181). — Orangerothe Nädelchen. Schmelzp.: 210°.

S. 1180, Z. 10 v. u. statt: „C. 1897 [2] 548“ lies: „Bl. [3] 17, 870“.

*1-Benzyl-2-Phenyl-5- (bezw. 6)-Amino-Benzimidazol, Aminobenzaldehydin** $C_{20}H_{17}N_3 = NH_2.C_6H_3<^{N.CH_2.C_6H_5}_{N}>C.C_6H_5$ (*S. 1181*). *B.* Aus dem entsprechenden Benzyl-Phenyl-Nitrobenzimidazol (S. 673) mit Zinnchlorür und Salzsäure (Pinnow, Wiskott, *B.* **32**, 902). — Prismen aus Essigester. Schmelzp.: 192°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heissem Benzol, schwer in Wasser, Aether und Ligroin. — $C_{20}H_{17}N_3.2HBr + 5H_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 102°. — Pikrat $C_{20}H_{17}N_3.C_6H_3O_7N_3$. Schmelzp.: 231°.

5-Acetylamino-2-Phenylbenzimidazol $C_{15}H_{13}ON_3 = CH_3.CO.NH.C_6H_3<^{NH}_{N}>C.C_6H_5$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 245—246° (Kym, *B.* **32**, 2179); 241° (Pinnow, Wiskott, *B.* **32**, 904). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und verdünnter Salzsäure, schwer in kaltem Wasser, Aether und Benzol.

Acetylaminobenzaldehydin (vgl. oben) $C_{22}H_{19}ON_3 = C_{20}H_{16}N_3.CO.CH_3$. Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 214°. Unlöslich in kaltem Wasser, Aether und Benzol, löslich in Eisessig und heissem Wasser (P., W., *B.* **32**, 903).

1-Phenyl-2-o-Oxyphenyl-6-Dimethylamino-Benzimidazol $C_{21}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2N.C_6H_3<^{N(C_6H_5)}_{N}>C.C_6H_4.OH$. Weisse Stäbchen (aus Benzol). Schmelzp.: 239,5—241°. Löslich in verdünnten Säuren (Jacobson, Boyd, *A.* **303**, 361).

1-Phenyl-2-o-Oxyphenyl-6-Anilino-Benzimidazol $C_{25}H_{19}ON_3 = C_6H_5.NH.C_6H_3<^{N(C_6H_5)}_{N}>C.C_6H_4.OH$. Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 190° (O. FISCHER, *A.* **286**, 180).

2) ***p-Aminobenzenyl-o-Phenylendiamin, 2-p-Aminophenylbenzimidazol*** $C_6H_4<^{NH}_{N}>C.C_6H_4.NH_2$ (*S. 1181*). *B.* Durch Reduction von p-Nitrobenzoyl-o-Nitranilin (KYM, *B.* **33**, 2848; MIKLASZEWSKI, v. NIEMENTOWSKI, *B.* **34**, 2959). — Farblose Stäbchen. Schmelzp.: 240° (M., v. N.); 235—236° (K.). Die Lösungen fluoresciren intensiv violett. Verwendung als Azocomponente: K. — $C_{13}H_{11}N_3.2HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 348° (Zersetzung). — $C_{13}H_{11}N_3.HNO_3$. Schmelzp.: 215—230° (Zersetzung).

2-p-Acetaminophenylbenzimidazol $C_{15}H_{13}ON_3 = C_6H_4<^{NH}_{N}>C.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 299° (MIKLASZEWSKI, v. NIEMENTOWSKI, *B.* **34**, 2961).

Thioharnstoff des p-Aminophenylbenzimidazols $C_{27}H_{20}N_6S = (C_{13}H_{10}N_3)_2CS$. *B.* Durch Erhitzen von 2-p-Aminophenylbenzimidazol mit der berechneten Menge CS_2 in alkoholischer Lösung, bis zum Aufhören der H_2S-Entwickelung (M., v. N., *B.* **34**, 2963). — Gelbe Stäbchen aus Alkohol. Schmelzp.: 236—237° (Zersetzung).

p-Benzoylaminophenylbenzimidazol $C_{20}H_{15}ON_3 = C_6H_4<^{NH}_{N}>C.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 333°. Schwer löslich (M., v. N., *B.* **34**, 2962).

3) ***2-o-Aminophenylbenzimidazol*** $C_6H_4<^{NH}_{N}>C.C_6H_4.NH_2$ (*S. 1181*). *B.* Durch Destillation von o-Aminobenzoësäure-o-Aminoanilid (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1465). Durch Einwirkung von Amylalkohol und Natrium auf Aethenyl-(2)-o-Aminophenylbenzimidazol (S. 850) (v. N., *B.* **32**, 1477). — *Darst.* Man bringt 100 g o-Nitrobenz-o-Nitranilid zu einer siedenden Lösung von 420 g Zinnchlorür in 600 g Salzsäure (D: 1,2) (MIKLASZEWSKI, v. N., *B.* **34**, 2957). — Geht bei der Einwirkung von salpetriger Säure (KNO_2 + HCl, Isoamylnitrit) in das entsprechende Azimid (Hptw. Bd. IV, S. 1292, Z. 2 v. o.) über (v. N., *B.* **31**, 315). Durch Einwirkung von Benzoylchlorid und Natronlauge erfolgt nur Benzoylirung, nicht Aufspaltung des Imidazolringes (v. N., *B.* **32**, 1461, 1472). — $Ag.C_{13}H_{10}N_3$. Weisser Niederschlag. Unlöslich in Alkohol. — $C_{13}H_{11}N_3.HNO_3$ (v. N., *B.* **32**, 1476).

o-Acetaminophenyl-Benzimidazol $C_{15}H_{13}ON_3 = C_6H_4<^{N}_{NH}>C.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. *B.* Durch ½-stdg. Kochen von 2-o-Aminophenylbenzimidazol mit Essigsäureanhydrid, neben viel Aethenyl-(2)-o-Aminophenylbenzimidazol (S. 850) (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1469). — Nadeln, die bei 213—214° unter Uebergang in Aethenyl-(2)-o-Aminophenylbenzimidazol schmelzen.

o-Benzoylaminophenyl-Benzimidazol $C_{20}H_{15}ON_3 = C_6H_4<^{N}_{NH}>C.C_6H_4NH.CO.C_6H_5$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 251°. Leicht löslich in Aceton, weniger löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether und Wasser. Geht durch Destillation in Benzenyl(2)-o-Aminophenylbenzimidazol (S. 885) über (v. N., *B.* **32**, 1472).

o-Phenacetaminophenyl-Benzimidazol $C_{21}H_{17}ON_3 = C_6H_4<^{N}_{NH}>C.C_6H_4.NH.CO.CH_2.C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Benzoylchlorid und Alkali auf Phenäthenyl-2-o-Aminophenylbenzimidazol (S. 885) in geringer Menge (v. N., *B.* **32**, 1473). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 240°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich. Geht durch Destilliren in Phenäthenyl-2-o-Aminophenylbenzimidazol zurück.

4) ***Amino-Methylphenazine*** (*S. 1181—1182*). **10-N-p-Tolylderivat des 2-Methyl-3-Aminophenazins** $C_{20}H_{17}N_3$ = [Strukturformel: Phenazinring mit ·N:, ·N·, ·CH_3, :NH, $C_6H_4(CH_3)^4$]. *B.* Durch Kochen der Diazoverbindung des durch gemeinsame Oxydation von Amino-p-Ditolylamin (S. 400) mit p-Phenylendiamin entstehenden Safranins mit Alkohol (JAUBERT, *B.* **31**, 1187). — Chlorhydrat. Grünes Pulver aus Alkohol. Löslich in Wasser mit carminrother Farbe.

5) ***3,6-Diaminoacridin*** [Strukturformel: H_2N·, ·CH·, ·N·, ·NH_2] (*S. 1182*). Ueber Darstellung von (orangegefärbten) Alkylderivaten vgl.: LEONHARDT & Co., D.R.P. 59179 ff.; *Frdl.* III, 290 ff.

S. 1182, Z. 18 v. u. statt: „284°" lies: „281°".

*Tetramethyldiaminoacridin $C_{17}H_{19}N_3 = (CH_3)_2N.C_6H_3<{CH \atop N}>C_6H_3.N(CH_3)_2$ (S. [illegible]). B. [illegible] — [illegible] ... L. & Co. D.R.P. [illegible]. Frdl. III, [illegible]. Durch Erhitzen von m-Aminodimethylanilin [illegible] mit Glycerin, Oxalsäure und $ZnCl_2$ bezw. Ameisensäure auf [illegible] (L. & Co., D.R.P. [illegible]; Frdl. IV, [illegible]).

2,8-Tetramethyldiamino-10-Methylacridiniumnitrat $C_{18}H_{[illegible]}O_3N_4$ =

$(CH_3)_2N \cdot C_6H_3 <{-CH- \atop -N(NO_3)(CH_3)-}> C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2$

B. Aus Tetramethyldiaminoacridin (s. o.) und Dimethylsulfat (Hepw. B. I, S. [illegible]) in Toluol; man fällt das in Wasser gelöste Sulfat mit KNO_3 (Ullmann, Marić, B. 34, [illegible]). — Dunkelrothe stahlglänzende Nadeln aus Alkohol. Löslich in Wasser und conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Färbt tannirte Baumwolle [illegible].

5) *2-m-Aminophenylbenzimidazol* $C_6H_4<{NH \atop N}>C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. B. Durch Reduction von m-Nitrobenz-o-Nitranilid (Mikłaszewski, v. Niementowski, B. 34, 2958). m-Nitrobenzyl-o-Phenylendiamin (S. 674) wird durch Erhitzen mit alkoholischem Schwefelammonium im Wasserbade 4 Stunden reducirt (Pinnow, Wiskott, B. 32, 906). — Prismen oder Nadeln aus Anilin, die sich bei 220° zersetzen (P., W.). Hellgelbe Stäbchen vom Schmelzp.: 251—252° (M., v. N.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Aether und Benzol. — $C_{13}H_{11}N_3.2HCl$. Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 32[illegible]° — $C_{13}H_{11}N_3.HNO_3$. Nadeln. Schmelzp.: 265—270° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

N-m-Aminobenzylderivat, Diaminobenzaldehydin $C_{20}H_{18}N_4$ =
$C_6H_4<{N(CH_2.C_6H_4.NH_2(3)) \atop N}>C.C_6H_4.NH_2(3)$. B. m-Dinitrobenzaldehydin (S. 674) wird mit alkoholischem Schwefelammon 4 Stunden im Wasserbade erhitzt (P., W., B. 32, 907). — Prismen aus Methylalkohol. Schmelzp.: 194°. Leicht löslich in Choroform, Eisessig und heissem Benzol, schwer in Aether.

m-Acetaminophenyl-Benzimidazol $C_{15}H_{13}ON_3 = C_6H_4<{NH \atop N}>C.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 288°. Sehr wenig löslich in Benzol und Toluol (Mikłaszewski, v. Niementowski, B. 34, 2961). — Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 200° (Pinnow, Wiskott, B. 32, 907).

Diacetyldiaminobenzaldehydin (vgl. oben) $C_{24}H_{22}O_2N_4$ =
$C_6H_4<{N(CH_2.C_6H_4.NH.CO.CH_3(3)) \atop N}>C.C_6H_4.NH.CO.CH_3(3)$. Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 219° (P., W., B. 32, 907).

Thioharnstoff des m-Aminophenylbenzimidazols $C_{27}H_{20}N_6S = (C_{13}H_{10}N_3)_2CS$. Amorphe Masse. Schmelzp.: 263° (Schwärzung). Löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig (M., v. N., B. 34, 2962).

m-Benzoylaminophenylbenzimidazol $C_{20}H_{15}ON_3 = C_{13}H_{10}N_3.CO.C_6H_5$. Krystalle. Schmelzp.: 139° (unter Zersetzung) (M. v. N., B. 34, 2961).

Anhydro-3-Methyl-2,7-Diamino-Phenazoxoniumhydroxyd, Anhydro-Diaminophenotolazoxoniumhydroxyd $C_{13}H_{11}ON_3$ s. Formel I unten. a-Dimethyldiaminophenotolazoxoniumchlorid $C_{15}H_{16}ON_3Cl$ = Formel II unten. B. Aus 15 g

Formel I.

$H_2N \cdot C_6H_3<{N \atop O}>C_6H_2(:NH)(CH_3)$ = $HN{:}C_6H_3<{:N \atop O}>C_6H_2(NH_2)(CH_3)$ u. s. w.

Formel II.

$H_2N \cdot C_6H_3<{N \atop O(Cl)}>C_6H_2(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$

2-Dimethylaminokresol(4) und 17,5 g Chinondichlordiimid in Alkohol bei 40° (Mohlau, Klimmer, Kahl, C. 1902 II, 458). — Grüne Krystalle mit 1 H_2O (aus verdünntem Alkohol). Wird bei 110° wasserfrei. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig. In

conc. Schwefelsäure mit schwarzvioletter Farbe löslich, die beim Verdünnen roth, dann violett, dann blau wird. Natronlauge scheidet aus der wässerigen Lösung die Farbbase als rothbraunen, ätherlöslichen Niederschlag ab.

Tetramethyldiaminophenotolazoxoniumchlorid, Capriblau $C_{17}H_{20}ON_3Cl$ = $(CH_3)_2N.C_6H_3<^{N}_{O(Cl)}>C_6H_2(CH_3).N(CH_3)_2$ = $(CH_3)_2N.C_6H_3<^{N}_{O(Cl)}>C_6H_2(CH_3).N(CH_3)_2$. Zur Constitution vgl.: KEHRMANN, *A.* **322**, 16. — *B.* Aus 2-Dimethylaminokresol(4) und salzsaurem Nitrosodimethylanilin (LEONHARDT & Co., D.R.P. 62367; *Frdl.* III, 382) — Grünglänzende Krystalle. Lösung in Wasser und Sprit grünblau, in conc. Schwefelsäure grün. Ueber Modificationen der Darstellung und über analoge Farbstoffe vgl.: L. & Co., D.R.P. 63238, 68557, 68558, 69820, 71250; *Frdl.* III, 382—387.

Tetramethyldiaminophenotolazoxoniumjodid $C_{17}H_{20}ON_3J$ = $(CH_3)_2N.C_6H_3<^{N}_{O(J)}>C_6H_2(CH_3).N(CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt 15 g 2-Dimethylaminokresol(4) und 28 g salzsaures Nitrosodimethylanilin in 150 g Eisessig am Rückflusskühler; der Farbstoff wird als Chlorzinkdoppelsalz abgeschieden und mittels KJ in das Jodid übergeführt (M., KL., KA., *C.* **1902** II, 377). — Violette Nadeln aus Alkohol. Schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol, Aceton und Chloroform. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist schmutzig rothviolett und geht beim Verdünnen durch roth und violett in blau über. Alkalien verändern die kalte wässerige Lösung wenig; beim Erhitzen tritt Dimethylamingeruch auf, und es entsteht ein blauer Niederschlag. Bei der Reduction entsteht die sehr oxydabele Leukoverbindung.

2-Dimethylamino-7-Diäthylamino-Phenotolazoxoniumjodid $C_{19}H_{24}ON_3J$ = $(C_2H_5)_2N.C_6H_3<^{N}_{O(J)}>C_6H_2(CH_3).N(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Dimethylaminokresol(4) und Nitrosodiäthylanilin (M., KL., KA., *C.* **1902** II, 377). — Violettblaue Krystalle aus Alkohol. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Die Lösungen sind rothstichiger als diejenigen der Tetramethylverbindung (s. o.). Lösung in conc. Schwefelsäure braunviolett.

7-Dimethylamino-2-Diäthylamino-Phenotolazoxoniumjodid $C_{19}H_{24}ON_3J$ = $(CH_3)_2N.C_6H_3<^{N}_{O(J)}>C_6H_2(CH_3).N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2-Diäthylaminokresol(4) und Nitrosodimethylanilin (M., KL., KA., *C.* **1902** II, 377). — Nadeln. In Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig mit grünlichblauer Farbe löslich. Leichter löslich in heissem Wasser als das Isomere (s. o.). Lösung in conc. Schwefelsäure rothviolett. — Das entsprechende Chlorzinkdoppelsalz ist das Capriblau GON des Handels.

Dimethylphenyl-Diaminophenotolazoxoniumchlorid $C_{21}H_{20}ON_3Cl$ = $C_6H_5.NH.C_6H_3<^{N}_{O(Cl)}>C_6H_2(CH_3).N(CH_3)_2$. *B.* Aus 35,2 g p-Nitrosodiphenylaminchlorhydrat und 15 g 2-Dimethylaminokresol(4) in siedendem Eisessig (M., KL., KA., *C.* **1902** II, 458). — Blaues Krystallpulver aus Alkohol. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig. Conc. Schwefelsäure löst mit grüner Farbe, die beim Verdünnen in Blau übergeht. Durch Alkalien wird die wässerige Lösung violett.

μ-p-Aminophenyl-p-Aminobenzthiazol $C_{13}H_{11}N_3S$ = $NH_2.C_6H_3<^{S}_{N}>C.C_6H_4.NH_2$ s. *Spl. Bd. II, S. 791.*

4. *Basen $C_{14}H_{13}N_3$ (*S. 1183—1185*).

1) ***β-o-Amino-p-tolyl-Benzimidazol, 2-o-Amino-p-methylphenyl-Benzimidazol*** $C_6H_4<^{N}_{NH}>C\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot CH_3$ (*S. 1183*). **Acetylderivat, Acetaminotolyl-Benzimidazol** $C_{16}H_{15}ON_3$ = $C_6H_4<^{N}_{NH}>C.C_6H_3(CH_3).NH.CO.CH_3$. Nadeln aus Alkohol, die bei 255° (rasch erhitzt, etwa 10—15° höher) unter Gasentwickelung schmelzen. Leicht löslich in heissem Eisessig, sonst sehr wenig löslich. Geht durch Destilliren in Aethenyl(2)-o-Amino-p-tolyl-Benzimidazol (S. 851) über (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1470).

Benzoylderivat $C_{21}H_{17}ON_3$ = $C_6H_4<^{N}_{NH}>C.C_6H_3(CH_3).NH.CO.C_6H_5$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 268°. Leicht löslich in Eisessig, sonst sehr wenig löslich. Geht durch Destilliren in Benzenyl-o-Amino-p-tolylbenzimidazol (S. 885) über (v. N., *B.* **32**, 1473).

4) *2-o-Aminophenyl-5- oder 6-Methyl-Benzimidazol $H_3C \cdot C_6H_3<{N \atop NH}>C \cdot C_6H_4(NH_2) = H_3C \cdot C_6H_3<{N \atop NH}>C \cdot C_6H_4(NH_2)$ (S. 1183). B. Durch Reduction von o-Nitrobenzoësäure-m-Nitro-p-Toluid (Spl. Bd. II, S. 771) mit Sn + HCl, neben 3-Amino-4-o-Aminobenzoylaminotoluol (S. 407) und Endooxy-Aminophenyl-Methyl-Dihydrobenzimidazol (s. u.) oder durch Erhitzen von Methenyl-2-o-Aminophenyl-m (bezw. -p)-Tolimidazol (S. 850) mit conc. Salzsäure (v. NIEMENTOWSKI, B. 32, 1467, 1483). — $Ag.C_{14}H_{12}N_3$. — $C_{14}H_{13}N_3.2HCl$. Krystalle, die gegen 250° unter Aufschäumen schmelzen.

Acetylderivat $C_{16}H_{15}ON_3 = CH_3.C_6H_3<{N \atop NH}>C.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. B. Durch mehrstündiges Erhitzen von 3-Amino-4-o-Aminobenzoylaminotoluol (S. 407) mit Essigsäureanhydrid und Destilliren des Reactionsproducts (v. N., B. 32, 1470). — Strohgelbe, strahligkrystallinische Masse aus Toluol. Schmelzp.: 193°. Fast unlöslich in Aether, Ligroïn und Wasser, sonst leicht löslich.

Brenztraubensäurederivat $C_{17}H_{15}O_2N_3 + 2H_2O = CH_3.C_6H_3<{N \atop NH}>C.C_6H_4.NH.CO.CO.CH_3 + 2H_2O$. B. Aus o-Aminophenyl-Methylbenzimidazol und Brenztraubensäure (Spl. Bd. I, S. 235—236) in Gegenwart von etwas Alkohol (v. N., B 32, 1471). — Gelbe Nädelchen aus Eisessig. Wird bei 105° wasserfrei. Schmelzp.: 254° (unter Gasentwickelung). Sehr wenig löslich in organischen Solventien ausser Eisessig. Löst sich leicht in NH_3. Spaltet sich beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in o-Aminophenyl-Methylbenzimidazol und Brenztraubensäurephenylhydrazon (S. 451).

8) *Phenyl-Dihydrotolutriazin $\begin{matrix} HN-N \\ C_6H_5.CH.N \end{matrix}>C_6H_3.CH_3$ (S. 1184). **N-p-Tolylderivat** $\begin{matrix} CH_3.C_6H_4.N-N \\ C_6H_5.CH.N \end{matrix}>C_6H_3.CH_3$ vgl. Phenyl-p-Tolyldihydro-p-Tolutriazin s. Hptw. Bd. IV, S. 1378.

9) *Diphenyldihydrotriazol $C_6H_5.C<{NH- \atop N.NH}>CH.C_6H_5$ (S. 1184). Durch 12%ige Salzsäure erfolgt bei 100—150° Spaltung unter Bildung von NH_3, N_2H_4, Benzoësäure und Benzalazin (Spl. Bd. III, S. 29) (PINNER, A. 297, 268).

11) *2,7-Dimethyl-3-Amino-Phenazin $H_3C \cdot C_6H_2(H_2N)<{N \atop N}>C_6H_3 \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen (S. 1185).

2,7-Dimethyl-3-Acetamino-10-Phenylphenazoniumchlorid, Acetyl-Dimethylaposafraninchlorid $C_{22}H_{20}ON_3Cl = (CH_3.CO.NH)(CH_3)C_6H_2<{N \atop N(C_6H_5)(Cl)}>C_6H_3.CH_3$. Rothbraune Nadeln (aus Wasser + NaCl). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol mit gelblich blutrother Farbe; letztere Lösung fluorescirt schwach ziegelroth (KEHRMANN, WETTER, B. 31, 977). Amine wirken in alkoholischer Lösung unter Bildung von Tolusafraninen leicht ein.

2,3-Endooxy-2-o-Aminophenyl-5-Methyl-Dihydrobenzimidazol $C_{14}H_{13}ON_3 = CH_3.C_6H_3<{N-O \atop NH}>C.C_6H_4.NH_2$. B. Bei der Reduction von o-Nitrobenzoësäure-m-Nitro-p-Toluid mit Sn + HCl in geringer Menge, neben 3-Amino-4-o-Aminobenzoylaminotoluol und 2-o-Aminophenyl-5- oder 6-Methylbenzimidazol (s. o.) (v. NIEMENTOWSKI, B. 32, 1462, 1469). — Compacte Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 240°. Leicht löslich in Alkohol.

5. *Basen $C_{15}H_{15}N_3$ (S. 1185).

3) *2,7-Dimethyl-3,6-Diaminoacridin, Acridingelb* $\begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix}>C_6H_2<{CH \atop N}>C_6H_2<{CH_3 \atop NH_2}$.

B. Man erhitzt 3 g 3,3'-Dimethyl-4,6,4',6'-Tetraamino-Diphenylmethan (Spl. zu Bd. IV, S. 1277) mit 10 g conc. Salzsäure und 60 ccm Wasser 2 Stunden unter 5 Atm. Druck, oxydirt mit $FeCl_3$ und zerlegt das Fe-Doppelsalz mit Salzsäure (LEONHARDT & Co., D.R.P.

52324; *Frdl.* **II**, 109; ULLMANN, MARIC, *B.* **34**, 4308; HAASE, *B.* **36**, 589). — Gelbe Täfelchen aus Alkohol. Schmilzt oberhalb 300°. Löslich in Alkohol, Aceton und Pyridin, schwer löslich in heissem Wasser, Benzol, Chloroform und Eisessig, unloslich in Aether und Ligroïn. Die gelbe Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt grün. Beim Erhitzen mit Mineralsäuren unter Druck entstehen 3-Amino-6-Oxy- bezw. 3,6 Dioxy-2,7-Dimethylacridin (CASSELLA & Co., D.R.P. 121686; *C.* **1901** II, 78). Giebt bei der Methylirung gelbe phosphinähnliche Farbstoffe (Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 79703; *Frdl.* **IV**, 1044; vgl. U., M., *B.* **34**, 4308). Beim Erhitzen mit Monochloressigsäure und Wasser unter Druck auf 150° entsteht ein Gemisch von gelben und orangegelben Acridinfarbstoffen (Höchster Farbw., D.R.P. 133788; *C.* **1902** II, 616; vgl. auch H. F., D.R.P. 136729; *C.* **1902** II, 1396). Verbindet sich mit Formaldehyd beim Erhitzen in mineralsaurer Lösung unter Druck (C. & Co., D.R.P. 135771; *C.* **1902** II, 1233). Bei gleichzeitiger Einwirkung von Formaldehyd und aromatischen Basen entstehen Acridinfarbstoffe von orange bis brauner Farbe (C. & Co., 131365, 132116; *C.* **1902** I, 1288; **1902** II, 172). — $C_{15}H_{15}N_3.HCl$. Rothes Pulver. Leicht löslich in heissem Wasser mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz, schwer in Alkohol. — $(C_{15}H_{16}N_3)_2PtCl_6$. Orangegefärbtes Pulver. Die Salze mit einbasischen Fettsäuren sind leicht löslich (BAYER & Co., D.R.P. 140848; *C.* **1903** I, 1010).

2,7,10-Trimethyl-3,6-Diaminoacridiniumchlorid $C_{16}H_{18}N_3Cl$ =

$CH_3 \cdot C_6H_2(NH_2) \cdot CH \cdot C_6H_2(CH_3)(NH_2)$ mit $N(Cl)(CH_3)$ [Strukturformel]

B. Durch Verseifung der Diacetylverbindung (vgl. unten) mit conc. Salzsäure oder durch Alkyliren von Acridingelb mit Dimethylsulfat und Zusatz von NaCl (U., M., *B.* **34**, 4312). — Rothe Nadeln aus Alkohol. Leicht löslich in Wasser. Weitere Alkylirung: H. F., D.R.P. 131289; *C.* **1902** I, 1287. — $C_{16}H_{17}N_3.HNO_3$. Rothe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $(C_{16}H_{18}N_3)_2Cr_2O_7$. Orangerothes Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

2,7-Dimethyl-3,6-Bisbenzylamino-Acridin $C_{29}H_{27}N_3$ =

$(CH_3)(C_7H_7.NH)C_6H_2<{CH \atop N}>C_6H_2(NH.C_7H_7)(CH_3)$. *B.* Aus dem Dibenzylderivat des 3,3'-Dimethyl-4,6,4',6'-Tetraamino-Diphenylmethans (Spl. zu Bd. IV, S. 1277) durch NH_3-Abspaltung und Oxydation (B. & Co., D.R.P. 141297; *C.* **1903** I, 1168). — Rothe Krystalle. Bei der Einwirkung von Oleum entsteht eine Disulfonsäure, deren Lösung in Wasser gelb ist; sie färbt Wolle und Leder gelb.

2,7-Dimethyl-3,6-Bisacetamino-Acridin $C_{19}H_{19}O_2N_3$ = $(CH_3)(CH_3.CO.NH)C_6H_2<{CH \atop N}>C_6H_2(NH.CO.CH_3)(CH_3)$. Gelbe Nadeln aus Anilin. Leicht löslich in Eisessig und conc. Schwefelsäure, schwer in Alkohol mit gelber bezw. orangegelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz. Wird durch Kochen mit Wasser verseift (ULLMANN, MARIC, *B.* **34**, 4310).

2,7,10-Trimethyl-3,6-Bisacetamino-Acridiniummethylsulfat $C_{21}H_{25}O_6N_3S$ =

$CH_3 \cdot C_6H_2(CH_3.CO.NH) \cdot CH \cdot C_6H_2(CH_3)(NH.CO.CH_3)$ mit $N(CH_3)(O.SO_3.CH_3)$ [Strukturformel]

B. Aus Dimethylbisacetaminoacridin (s. o.) und Dimethylsulfat in Nitrobenzollösung bei 190° (U., M., *B.* **34**, 4310). — Rothgelber krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in kaltem Wasser. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Schwer löslich in Alkohol. — Entsprechendes Chlorid $C_{20}H_{22}O_2N_3Cl$. Durch Zusatz von NaCl zum Methylsulfat. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schwer löslich in Alkohol. — Entsprechendes Nitrat $C_{20}H_{22}O_2N_3.NO_3$. Orangegelbes Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser. — Entsprechendes Dichromat $(C_{20}H_{22}O_2N_3)_2Cr_2O_7$. Gelbe Krystalle aus Eisessig, unlöslich in Wasser.

6. *Basen $C_{16}H_{17}N_3$ (*S. 1185*).

S. 1185, Z. 15 v. u. Die Structurformel muss lauten: $CH_3.C_6H_4.C<{NH— \atop N.NH}>CH.C_6H_4.CH_3$.

S. 1185, Z. 16 v. u. füge hinzu: „Pinner, Caro, B. **27**, *3290".*

S. 1185, Z. 9 v. u. statt: „69" lies: „19".

2) *Die im Hptw. Bd. IV, S. 1185, Z. 8 v. u. als* ***p-Ditolenylimidin*** *aufgeführte Verbindung ist identisch mit dem Z. 16 v. u. sub Nr. 1 aufgeführten* ***p-Ditolyldihydrotriazol****. Der Artikel sub Nr. 2 ist daher zu streichen.*

L. *Basen $C_nH_{2n-17}N_3$ (*S. 1186—1189*).

1. *Basen $C_{13}H_9N_3$ (*S. 1186*).

1) ***Phenylphentriazin*** $C_6H_4<\begin{smallmatrix}N:N\\N:C.C_6H_5\end{smallmatrix}$ (*S. 1186*). *B.* Durch Erwärmen von formazylbenzol-II- oder -III-p-sulfonsaurem Natrium (Spl. zu Bd. IV, S. 1261) mit Schwefelsäure und Eisessig (FICHTER, SCHIESS, *B.* **33**, 748).

2) ***1-Phenyl-Pyridopyridazin*** $C_5H_3N<\begin{smallmatrix}C(C_6H_5):N\\CH\;\;\;\;\;\;N\end{smallmatrix}$ (*S. 1186*). **4-Oxyderivat**, „**Phenylchinolinazon**" $C_{13}H_9ON_3$ = $C_5H_3N<\begin{smallmatrix}C(C_6H_5):N\\CO\text{——}NH\end{smallmatrix}$. *B.* Aus β-Benzoylpikolinsäure (S. 119), Hydrazinsulfat und KOH (JEITELES, *M.* **22**, 848). — Schuppen aus Wasser. Schmelzp.: 286°. — Chlorhydrat. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 210—211°. — Das N-Methylderivat schmilzt bei 173—175°.

„**Phenyl-N-Aethylchinolinazon**" $C_{15}H_{13}ON_3$ = $C_5H_3N<\begin{smallmatrix}C(C_6H_5):N\\CO\text{——}N.C_2H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Phenylchinolinazon (s. o.), C_2H_5J und KOH (J., *M.* **22**, 845). — Nadeln. Schmelzp.: 164°.

Nikotenylazoximbenzenyl $C_{13}H_9ON_3$ = $NC_5H_4.C<\begin{smallmatrix}N.O\\N\end{smallmatrix}>C.C_6H_5$ s. *Hptw. Bd. IV, S. 145*.

2. *Basen $C_{14}H_{11}N_3$ (*S. 1186—1188*).

2) ***Diphenylosotriazol, 4,5-Diphenyltriazol(1,2,3)*** $HN<\begin{smallmatrix}N:C.C_6H_5\\N:C.C_6H_5\end{smallmatrix}$ (*S. 1186 bis 1187*). **Tribromtriphenylosotriazol** $C_{20}H_{12}N_3Br_3$ = $C_2N_3(C_6H_4Br)_3$(?). *B.* Durch 15-stdg. Einwirkung von Brom auf in Chloroform gelöstes 2,4,5-Triphenyltriazol(1,2,3) (S. 511) (BILTZ, WEISS, *B.* **35**, 3520). — Nädelchen (aus Benzol + etwas Alkohol). Schmelzp.: 193—194°. Leicht löslich in Benzol, sehr wenig in Alkohol.

Diphenyl-N-p-Nitrophenylosotriazol $C_{20}H_{14}O_2N_4$ = $O_2N.C_6H_4.N<\begin{smallmatrix}N:C.C_6H_5\\N:C.C_6H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen einer Lösung von 2 g 2,4,5-Triphenyltriazol(1.2.3) (S. 511) in 100—150 g Eisessig mit 6 g wasserfreier Salpetersäure (B., W., *B.* **35**, 3520). Durch 6—8-stdg. Erhitzen von 1 g Benzil-p-Nitroosazon (S. 511) mit 10 g Acetanhydrid auf 195° bis 200° (B., W., *B.* **35**, 3522). — Nädelchen oder gelbliche Rhomboëder aus Alkohol. Schmelzp.: 160—162°. Sehr leicht löslich in Eisessig, schwer in siedendem Alkohol.

Trinitrotriphenylosotriazol $C_{20}H_{12}O_6N_6$ = $C_2N_3(C_6H_4.NO_2)_3$ (?). *B.* Durch allmähliches Eintragen von 1 g 2,4,5-Triphenyltriazol(1,2,3) (S. 511) in ein gekühltes Gemisch (20—30 g) von 3 Thln. conc. Schwefel- und 2 Thln. conc. Salpeter Säure (B., W., *B.* **35**, 3521). — Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 285—286°.

2-Phenyl-4,5-Bismethylendioxyphenyl-Triazol(1,2,3) $\begin{smallmatrix}CH_2:O_2:C_6H_3.C:N\\CH_2:O_2:C_6H_3.C:N\end{smallmatrix}>N.C_6H_5$ s. *S. 515*.

3) ***3,5-Diphenyltriazol(1,2,4)*** $\begin{smallmatrix}HN\text{——}N\\C_6H_5.C:N.C.C_6H_5\end{smallmatrix}$ (*S. 1187*). *Vgl. auch sub Nr. 4, Hptw. Bd. IV, S. 1187 und Spl. Bd. IV, S. 845.* **1-Chlorphenyl-3,5-Diphenyltriazol** $C_{20}H_{14}N_3Cl$ = $\begin{smallmatrix}C_6H_4Cl.N\text{——}N\\C_6H_5.C:N.C.C_6H_5\end{smallmatrix}$. a) o-Chlorverbindung. *B.* Aus 14,3 g o-Chlorphenylhydrazin (S. 422) und 25,6 g Benzonitril (Spl. Bd. II, S. 759) in Benzol mittels Natriums, neben Benzamid (Spl. Bd. II, S. 726) und Monochlorbenzol (Spl. Bd. II, S. 25) (Ausbeute: etwa 50%) (v. WALTHER, KRUMBIEGEL, *J. pr.* [2] **67**, 493). — Weisse Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 108°. — Pikrat. Krystalle (aus Eisessig), bei etwa 190° sich zersetzend.

b) p-Chlorverbindung. *B.* Aus 14,4 g p-Chlorphenylhydrazin (S. 422) und 20,6 g Benzonitril (Spl. Bd. II, S. 759) in Benzol mittels Natriums (Ausbeute: 70 %) (v. W., K., *J. pr.* [2] **67**, 499). — Hellgelbe Krystallaggregate (aus Alkohol). Schmelzp.: 119°.

1-p-Tolyl-3,5-Diphenyltriazol $C_{21}H_{17}N_3 = \frac{C_7H_7.N\text{—}N}{C_6H_5.C{:}N.C.C_6H_5}$. *B.* Aus 12,2 g p-Tolylhydrazin (S. 532) und 20,6 g Benzonitril (Spl. Bd. II, S. 759) in warmem Benzol mittels Natriums (Ausbeute: 50 % der Theorie) neben Benzamid (Spl. Bd. II, S. 726) und Toluol (v. W., K., *J. pr.* [2] **67**, 487). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108—109°. Sehr leicht löslich in Benzol und heissem Alkohol. Wird in Eisessiglösung durch Chromsäure langsam und in conc. Schwefelsäure durch $K_2Cr_2O_7$ heftig zu einer Säure verwandelt.

1-p-Chlor-o-tolyl-3,5-Diphenyltriazol $C_{21}H_{16}N_3Cl = C_2N_3[C_6H_3(CH_3)Cl](C_6H_5)_2$. *B.* Aus 15,7 g p-Chlor-o-tolylhydrazin und 20,6 g Benzonitril (Spl. Bd. II, S. 759) in Benzol mittels Natriums (v. W., K., *J. pr.* [2] **67**, 502). Gelbliche Nädelchen (aus Aether). Schmelzp.: 103–104°. Schwer löslich in heissem Ligroïn, sehr leicht in kaltem Alkohol.

1-a,m-Xylyl-3,5-Diphenyltriazol $C_{22}H_{19}N_3 = C_2N_3(C_6H_5)_2[C_6H_3(CH_3)_2]$. *B.* Aus 13,6 g a-m-Xylylhydrazin (S. 544) und 20,6 g Benzonitril (Spl. Bd. II, S. 759) in Benzol mittels Natriums neben Xylol und Benzamid (Spl. Bd. II, S. 726) (Ausbeute: 33 % der Theorie) (v. W., K., *J. pr.* [2] **67**, 490). — Blassgelbe Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 85°.

3,5-Bis-p-methoxyphenyltriazol s. *Hptw. Bd. IV, S. 1188, Z. 9—12 v. o.*

4) ***Diphenylpyrrodiazol, 3,5-Diphenyltriazol(1,2,4)*** $\frac{N{:}C(C_6H_5)}{N{:}C(C_6H_5)}{>}NH$ (*S. 1187 bis 1188*). *B.* Durch Erhitzen von a,b-Dibenzoylhydrazin (Spl. Bd. II, S. 808) mit Chlorzinkammoniak (STOLLÉ, *B.* **32**, 798). Aus Benzoylhydrazin (Hptw. Bd. II, S. 1308) beim Erhitzen, neben anderen Producten (SILBERRAD, *Soc.* **77**, 1188).

3,4,5-Triphenyltriazol $C_{20}H_{15}N_3 = \frac{N{:}C(C_6H_5)}{N{:}C(C_6H_5)}{>}N.C_6H_5$. *B.* Aus 20 g a,b-Dibenzoylhydrazin (Spl. Bd. II, S. 808) und 16,4 g Benzanilid (Spl. Bd. II, S. 729) durch allmähliches Erhitzen auf 290–300°. Glatter aus 10 g Dibenzoylhydrazin und 3,87 g Anilin (PELLIZARI, ALCIATORE, *R. A. L.* [5] **10** I, 451). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 304—305°. Besitzt nur geringe basische Eigenschaften. Unlöslich in Wasser, Aether und Ligroïn, ziemlich schwer in Alkohol und Benzol. — $C_{20}H_{15}N_3.HCl$. *B.* Beim Abkühlen der warmen salzsauren Lösung der Base. Weisse Krystalle.

5) ***2-o-Aminophenylchinoxalin*** $C_6H_4{<}\frac{N{:}C.C_6H_4.NH_2}{N{:}CH}$. Derivate s. *Hptw. Bd. IV, S. 1187 sub* **Verbindungen** *$C_{14}H_{11}N_3O$ und Spl. Bd. IV, S. 845—846*

6) ***Benzyl-Phentriazin*** $C_6H_4{<}\frac{N{:}C.CH_2.C_6H_5}{N{:}N}$. Ketoderivat und Phenylhydrazon desselben s. **Phenyl-Phentriazylketon**, *Hptw. Bd. IV, S. 1165, Z. 5 v. u. bis S. 1166, Z. 3 v. o.*

7) ***1-p-Tolyl-Pyridopyridazin*** $C_5H_3N{<}\frac{C(C_7H_7){:}N}{CH\ \ \ \ \ N}$. **N-Phenylderivat des 4-Oxyderivats** s. *Hptw. Bd. IV, S. 799, Z. 17 v. o.*

8) ***Base*** $C_6H_4{<}\frac{N.C.N{<}\frac{CH{:}CH}{C\ \ CH}{>}CH_2}{N.C\text{——}CH_2}$. **Ketoderivat** s. *Hptw. Bd. IV, S. 1189, Z. 3 v. u.*

* ***Verbindungen*** $C_{14}H_{11}ON_3$ (*S. 1187—1188*). a) *Die im Hptw. Bd. IV, S. 1187, Z. 8 v. u. als* *o-Aminophenimesatin $C_6H_4{<}\frac{C(:N.C_6H_4.NH_2)}{N}{>}C.OH$ *aufgeführte Verbindung ist als* 2-o-Aminophenyl-3-Oxychinoxalin $C_6H_4{<}\frac{N{:}C.C_6H_4.NH_2}{N{:}C.OH}$ *erkannt* (MARCHLEWSKI, SOSNOWSKI, *B.* **34**, 1108). *B.* Aus Isatin und o-Phenylendiamin in siedendem Wasser bei Gegenwart von etwas Essigsäure (neben Indophenazin, S. 848) (M., *J. pr.* [2] **60**, 407). Durch Reduction von 2-o-Nitrophenyl-3-Oxychinoxalin mit Ferrosulfat in Natronlauge (BURACZEWSKI, M., *B.* **34**, 4008). Durch Verseifen des aus Acetisatinsäure

und essigsaurem o-Phenylendiamin entstehenden Productes (B., M.). — Wird von salpetriger Säure in Cumarophenazin übergeführt (M., S.).

2-o-Aminophenyl-3-Oxy-6(7)-Chlorchinoxalin $C_{14}H_{10}ON_3Cl$ = $C_6H_3Cl<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C.C_6H_4.NH_2}{N:C.OH}$. *B.* Durch 6-stdg. Erwärmen des aus dem Filtrat vom β-$D_{6,7}$-Chlorindophenazin (vgl. S. 848) durch Salzsäure fällbaren Gemisches von Acetylverbindungen mit conc. Salzsäure, Verdünnen mit Wasser, Neutralisiren und fractionirtes Krystallisiren aus Alkohol (Korczynski, Marchlewski, *B.* **35**, 4332).

α-Verbindung. Bräunlichgelbe Schuppen aus Alkohol. Schmelzp.: 264°. Schwer löslich in Benzol, Chloroform und Aether. Die Lösung in conc. Salzsäure färbt sich mit Aether roth und scheidet Nadeln eines Chlorhydrats(?) ab. Wird von siedendem Eisessig zu α-$D_{6,7}$-Chlorindophenazin (S. 848) anhydrisirt.

β-Verbindung. Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 239—240°. Leichter löslich als die α-Verbindung. Liefert mit Eisessig β-$D_{6,7}$-Chlorindophenazin (S. 848).

2-o-Amino-m'-bromphenyl-3-Oxychinoxalin $C_{14}H_{10}ON_3Br$ = $(NH_2.C_6H_3Br)(HO)C_8H_4N_2$. *B.* Durch längeres Kochen des Filtrats von B_2 Bromindophenazin (vgl. S. 848) mit Natronlauge (K., M., *B.* **35**, 4333). — Bräunlichgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 249—250°. Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, leichter in Aceton und Aether. — Natriumsalz. Krystallinische Masse. — Pikrylverbindung $C_{20}H_{11}O_7N_6Br$. Rothe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 287—288°. Ziemlich löslich in Aceton, sonst sehr wenig löslich.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1187, Z. 1 v. u. fehlerhaft als **Acetyl-p, o-Aminophenazin** *aufgeführte Verbindung* $C_{16}H_{13}O_2N_3$ *ist* **2-o-Acetaminophenyl-3-Oxychinoxalin** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C.C_6H_4.NH.C_2H_3O}{N:C.OH}$.

2-o-Aminophenyl-3-Oxy-6- oder 7-Aethoxychinoxalin $C_{16}H_{15}O_2N_3$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2.C_6H_4.C:N\cdot}{HO.C:N\cdot}C_6H_3.O.C_2H_5$ (vielleicht ein Gemisch des 6- und 7-Aethoxyderivats; zur Constitution vgl.: M., Sosnowski, *B.* **34**, 2297). *B.* Durch Einwirkung von Sodalösung auf das aus N-Acetylisatin (Spl. Bd. II, S. 943) und Aethoxy-o-Phenylendiamin (Hptw. Bd. II, S. 723, Z. 6 v. o.) entstehende Acetylderivat (M., Radcliffe, *B.* **32**, 1870). — Gelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 234—235°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Lösung in Aetzalkalien hellgelb, in conc. Salzsäure braungelb, in conc. Schwefelsäure rothbraun. Letztere beiden Lösungen färben sich auf Zusatz von Aether kirschroth. Durch Erhitzen mit Eisessig entsteht Aethoxyindophenazin (S. 849).

c) m-Aminobenzenylazoximbenzenyl $NH_2.C_6H_4.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N.O}{N}>C.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1257—1258.*

d) 1,5-Endooxy-4,5-Diphenyl-1,2,3-Triazolin $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.C\text{—O—}N}{C_6H_5.C\quad N}>NH$. **2-Phenylderivat** *s. S. 511, Z. 21 v. o.*

3. *Basen $C_{15}H_{13}N_3$ (*S. 1188*).

3) ***α-Amino-β-p-Aminophenylchinolin:*** $C_9H_5N(NH_2)(C_6H_4.NH_2)$

B. Durch Reduction von 2,4¹-Dinitrophenylzimmtsäurenitril (Hptw. Bd. II, S. 1475) mit Zinn und Salzsäure (Freund, *B.* **34**, 3108). — $C_{15}H_{13}N_3.2HCl + H_2O$. Graue Nadeln (aus wenig Wasser). Zersetzt sich gegen 250°.

4) ***2-o-Aminophenyl-6- (oder 7)-Methylchinoxalin*** $CH_3.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C.C_6H_4.NH_2}{N:CH}$.

2-o-Aminophenyl-3-Oxy-6- (oder 7)-Methylchinoxalin $C_{15}H_{13}ON_3$ = $CH_3.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C.C_6H_4.NH_2}{N:C.OH}$. *B.* Die Acetylverbindung entsteht, neben Acetyl-Toluindophenazin, durch Erwärmen von N-Acetylisatin (Spl. Bd. II, S. 943) in essigsaurer Lösung mit 3,4-Toluylendiaminchlorhydrat (Hptw. Bd. IV, S. 611) und Natriumacetat; beim Erwärmen des Products mit verdünnter Natronlauge bleibt das Indophenazinderivat ungelöst, während das Chinoxalinderivat verseift wird (Buraczewski, Marchlewski, *B.* **34**,

4010). — Dunkelgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 208—209°. Die Lösung in conc. Salzsäure giebt mit Aether eine rothe Färbung.

2-o-Amino-m'-bromphenyl-3-Oxy-6(7)-Methylchinoxalin $C_{15}H_{12}ON_3Br$ = $(NH_2.C_6H_3Br)(CH_3)(OH)C_8H_3N_2$. *B.* Aus Acetylbromisatin (Hptw. Bd. II, S. 1606) und 2,4-Toluylendiamin in Eisessig (KOMCZYNSKI, M., *B.* **35**, 4334). — Orangefarbene Nadeln aus Chloroform. Schmelzp.: 243°.

5) ***3,4-Diphenyl-5-Aminopyrazol*** $\begin{matrix} C_6H_5.C:N \\ C_6H_5.C:C(NH_2) \end{matrix}\!>\!NH = \begin{matrix} C_6H_5.C:N\text{———} \\ C_6H_5.CH.C(:NH) \end{matrix}\!>\!NH$.

1,3-Diphenyl-4-p-Chlorphenylpyrazolonimid(5) $C_{21}H_{16}N_3Cl$ =
$\begin{matrix} C_6H_5.C:N\text{——} \\ C_6H_4Cl.CH.C(:NH) \end{matrix}\!>\!N.C_6H_5$. *B.* Beim ½-stdg. Erhitzen einer Mischung von p-Chlor-α-Cyandesoxybenzoïn in überschüssigem 70%igen Alkohol mit der berechneten Menge freien Phenylhydrazins (v. WALTHER, HIRSCHBERG, *J. pr.* [2] **67**, 379). — Nädelchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 149°. Unlöslich in Sodalösung, löslich in verdünnten Säuren. Wird durch Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure nicht verändert. — Chlorhydrat. Schmelzp.: 210°. Dissociirt sich an der Luft, beim kräftigen Durchschütteln mit Wasser, schneller beim Digeriren mit heissem Wasser oder sofort beim Lösen in heissem verdünnten Alkohol.

1-p-Bromphenyl-3-Phenyl-4-p-Chlorphenyl-Pyrazolonimid(5) $C_{21}H_{15}N_3ClBr$ =
$\begin{matrix} C_6H_5.C:N\text{———} \\ C_6H_4Cl.CH.C(:NH) \end{matrix}\!>\!N.C_6H_4Br$. *B.* Bei etwa 1-stdg. Erhitzen von 3 g p-Chlor-α-Cyandesoxybenzoïn mit der berechneten Menge p-Bromphenylhydrazin in 70%iger alkoholischer Lösung (v. W., H., *J. pr.* [2] **67**, 388). — Blätterige Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 144°. Löslich in verdünnter Säure, beim Erwärmen daraus durch Alkali fällbar. Unlöslich in Sodalösung und Natronlauge.

4. *Basen $C_{16}H_{15}N_3$ (*S. 1188—1189*).

1) ****3,5-Ditolyl-1,2,4-Triazol*** $\begin{matrix} HN\text{——}N \\ CH_3.C_6H_4.C:N.C.C_6H_4.CH_3 \end{matrix}$ (*S. 1188*). b) *Derivate des 3,5-Di-p-tolyltriazols (*S. 1188*). **1-Chlorphenyl-3,5-Di-p-tolyltriazol**
$C_{22}H_{18}N_3Cl$ = $\begin{matrix} C_6H_4Cl.N\text{——}N \\ CH_3.C_6H_4.C:N.C.C_6H_4.CH_3 \end{matrix}$. a) m-Chlorverbindung. *B.* Aus 14,5 g m-Chlorphenylhydrazin und 23,4 g p-Tolunitril in Benzol mittels Natriums, neben p-Toluylsäureamid (Ausbeute: ca. 15%) (v. WALTHER, KRUMBIEGEL, *J. pr.* [2] **67**, 497). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 121°.

b) p-Chlorverbindung. *B.* Aus 14,4 g p-Chlorphenylhydrazin und 23,4 g p-Tolunitril mittels Natriums (Ausbeute: 75%) (v. W., K., *J. pr.* [2] **67**, 499). — Hellgelbe Nädelchen (aus Aethyl- + Amyl-Alkohol). Schmelzp.: 155°.

1-p-Bromphenyl-3,5-Di-p-tolyltriazol $C_{22}H_{18}N_3Br$ = $C_2N_3(C_6H_4Br)(C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Aus 18,7 g p-Bromphenylhydrazin und 23,4 g p-Tolunitril mittels Natriums (v. W., K., *J. pr.* [2] **67**, 501). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 168°.

1-o-Tolyl-3,5-Di-p-tolyltriazol $C_{23}H_{21}N_3$ = $C_2N_3(C_6H_4.CH_3)_3$. *B.* Aus 12,2 g o-Tolylhydrazin und 23,4 g p-Tolunitril in Benzol mittels Natriums (Ausbeute: 90%) (v. W., K., *J. pr.* [2] **67**, 485). — Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Ligroïn.

1-p-Chlor-o-tolyl-3,5-Di-p-tolyltriazol $C_{23}H_{20}N_3Cl$ = $C_2N_3[C_6H_3(CH_3)Cl](C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Aus 15,7 g p-Chlor-o-tolylhydrazin und 23,4 g p-Tolunitril in Benzol mittels Natriums (v. W., K., *J. pr.* [2] **67**, 502). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 170°.

1,3,5-Tri-p-tolyltriazol $C_{23}H_{21}N_3$ = $C_2N_3(C_6H_4.CH_3)_3$. *B.* Aus 12,2 g p-Tolylhydrazin und 23,4 g p-Tolunitril in Benzol bei Gegenwart von Natrium (v. W., K., *J. pr.* [2] **67**, 489). — Gelbe körnige und prismatische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 184°. Leicht löslich in Benzol, schwer in kaltem Alkohol.

1-a-m-Xylyl-3,5-Di-p-tolyltriazol $C_{24}H_{23}N_3$ = $C_2N_3(C_6H_4.CH_3)_2[C_6H_3(CH_3)_2]$. *B.* Aus 13,6 g a-m-Xylylhydrazin und 23,4 g p-Tolunitril mittels Natriums, neben Xylol und p-Toluylsäureamid (Ausbeute: 35%) (v. W., K., *J. pr.* [2] **67**, 492). — Hellgelbe Nädelchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol.

4a. 2-Aminoäthylbenzyl-Phtalazin $C_{17}H_{17}N_3$ = $H_2N.C_2H_4.C_6H_4.CH_2.\underset{\ddot{N}.N:CH}{C}—C_6H_4$.

Methylhydrastein-Phenylhydrazon
$(CH_3)_2N.C_2H_4.C_6H_2(O_2:CH_2).CH_2.\underset{\ddot{N}.N(C_6H_5).CO}{C}—C_6H_2(O.CH_3)_2$ und dessen **Jodmethylat** s. *Hptw. Bd. IV, S. 800.*

M. *Basen $C_nH_{2n-19}N_3$ *(S. 1189—1200).*

1. *Basen $C_{14}H_9N_3$ *(S. 1189—1190).*

1) ****Indophenazin*** C_6H_4 [B] $\langle$ C:N·, ·NH·C:N· $\rangle$ C_6H_4 [D] *(S. 1190, Z. 15 v. o.).* *B.* Durch starkes Erhitzen N-alkylirter Pseudoindophenazine (vgl. unten) mit Mineralsäuren (BURACZEWSKI, MARCHLEWSKI, *B.* **34**, 4015).

Derivate, welche sich von der desmotropen Form C_6H_4 [B] $\langle$ C—N·, ·N:C·NH· $\rangle$ C_6H_4 [D] ableiten, werden als Pseudo-Indophenazine bezeichnet. Vgl. M., RADCLIFFE, *B.* **34**, 1114.

α-D$_{3(2)}$-Chlorindophenazin $C_{14}H_8N_3Cl$ = $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}C:N\\NH.C:N\end{smallmatrix}\rangle C_6H_3Cl$. *B.* Durch Erwärmen von p-Chlor-o-phenylendiamin-Chlorhydrat mit Isatin und Natriumacetat in Eisessig (KORCZYNSKI, M., *B.* **35**, 4331). Durch Kochen von 2-o-Aminophenyl-3-Oxy-6(7)-Chlorchinoxalin (S. 846) mit Eisessig (K., M.). — Schuppen aus Alkohol, gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmilzt oberhalb 300°. Ammoniakalisches Silbernitrat fällt aus der alkoholischen Lösung einen rothen Niederschlag.

β-D$_{2(3)}$-Chlorindophenazin $C_{14}H_8N_3Cl$ = $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}C:N\\NH.C:N\end{smallmatrix}\rangle C_6H_3Cl$. *B.* Durch 1-stdg. Erwärmen einer Eisessiglösung von 20 g N-Acetylisatin mit einer wässerigen Lösung äquivalenter Mengen p-Chlor-o-phenylendiamin-Chlorhydrat und Natriumacetat, Verdünnen mit Wasser, Alkalisiren, kurzes Kochen und Umkrystallisiren des Ungelösten aus Eisessig (K., M., *B.* 35, 4332). Durch Kochen von β-2-o-Aminophenyl-3-Oxy-6(7)-Chlorchinoxalin (S. 846) mit Eisessig (K., M.). — Citronengelbe Nädelchen. Schmelzp.: 310°. Schwer löslich in Eisessig, kaum löslich in Alkohol, Benzol und Aether.

B_3-Bromindophenazin $C_{14}H_8N_3Br$ = $C_6H_3Br\langle\begin{smallmatrix}C:N\\NH.C:N\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4$. *B.* Aus Acetylbromisatin und o-Phenylendiamin in Eisessig (K., M., *B.* **35**, 4333). — Hellgelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 279—280°. Sehr wenig löslich in Aether, Benzol und Chloroform, leichter in siedendem Alkohol und Eisessig.

N-Methylindophenazin $C_{15}H_{11}N_3$ = $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}C:N\\N(CH_3).C·N\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4$. *B.* Durch längeres Erwärmen einer essigsauren Lösung von Methylpseudoisatin und o-Phenylendiaminchlorhydrat mit Natriumacetat (BURACZEWSKI, MARCHLEWSKI, *B.* **34**, 4011). Durch längeres Erwärmen von Indophenazin, CH_3J und Natronhydrat in Alkohol (B., M.). — Gelbliche Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 148°. Leicht löslich.

N-Methyl-Pseudoindophenazin $C_{15}H_{11}N_3$ = $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}C:N\\N:C.N(CH_3)\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4$. *B.* Durch ½-stdg. Kochen von Isatin und o-Amino-Methylanilin in Essigsäure (B., M., *B.* **34**, 4013). — Rothe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 175—176°. Leicht löslich. Auf Zusatz von Säuren färben sich die rothen Lösungen gelb. Liefert bei starkem Erhitzen mit conc. Säuren Indophenazin. — $C_{15}H_{11}N_3.HCl$. Gelbes krystallinisches Pulver. Dissociirt leicht. In Wasser mit gelbbrauner, nach Zusatz von Säuren gelber Farbe löslich.

N-Phenyl-Pseudoindophenazin $C_{20}H_{13}N_3$ = $C_{14}H_8N_3.C_6H_5$. *B.* Durch Condensation von Isatin mit o-Aminodiphenylamin (B., M., *B.* **34**, 4014). — Nadeln. Schmelzpunkt: 265—266°.

N-p-Tolyl-Pseudoindophenazin $C_{21}H_{16}N_4 = C_6H_4<\begin{matrix}C:N\\N:C.N(C_6H_4.CH_3)\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Aus 4'-Methyl-2-Aminodiphenylamin und Isatin in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (Korczynski, M., *B.* **35**, 4335). — Rothbraune Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 255—255,5°. Leicht löslich in warmem Alkohol, schwerer in siedendem Benzol und Chloroform, sehr wenig in Aether.

B_1-Brom-N-Tolyl-Pseudoindophenazin $C_{21}H_{14}N_4Br = C_6H_3Br<\begin{matrix}C:N\\N:C.N(C_7H_7)\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Aus 4'-Methyl-2-Aminodiphenylamin und Bromisatin in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (K., M., *B.* **35**, 4336). — Rothbraune Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 290° bis 291°. Ziemlich schwer löslich in Benzol und Chloroform, sehr wenig in Aether.

N-Benzylindophenazin $C_{21}H_{15}N_3 = C_{14}H_8N_3.CH_2.C_6H_5$. *B.* Durch Benzyliren von Indophenazin in alkoholisch-alkalischer Lösung (B., M., *B.* **34**, 4012). Durch Condensation von Benzylpseudoisatin mit o-Phenylendiamin (B., M.). — Gelbe bis orangegelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 171,5°. Leicht löslich. Lösung in conc. Schwefelsäure braunroth.

Acetylverbindung des α-$D_{2(3)}$-Chlorindophenazins (vgl. S. 848) $C_{16}H_{10}ON_3Cl = C_{14}H_7ClN_3(CO.CH_3)$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 208—209°. Leicht löslich in Benzol, Aether und Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol (Korczynski, Marchlewski, *B.* **35**, 4332).

D^2- und D^3-Aethoxyindophenazin $C_{16}H_{13}ON_3 = C_6H_4<\begin{matrix}C:N\\NH.C:N\end{matrix}>C_6H_3.OC_2H_5$. *B.* Aus 4-Aethoxy-o-Phenylendiamin (Hptw. Bd. II, S. 728, Z. 6 v. o.) und Isatin (Spl. Bd. II, S. 942) in essigsaurer Lösung; das Rohproduct wird mit Essigsäureanhydrid gekocht und das Gemisch der erhaltenen Acetylverbindungen mit Alkohol extrahirt (Marchlewski, Radcliffe, *B.* **32**, 1869; Buraczewski, M., *B.* **34**, 4012).

α-Verbindung. Gelbe Nadeln aus Essigsäure. Schmelzp.: 265°. — Acetylderivat. Schmelzp.: 208°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

β-Verbindung. Gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 230°. — Acetylderivat. Schmelzp.: 171°. Ziemlich löslich in Alkohol.

2) ***Methenyl-2-o-Aminophenylbenzimidazol*** $C_6H_4<\begin{matrix}N:C\\N.CH:N\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Durch 12-stdg. Kochen von 2-o-Aminophenylbenzimidazol (S. 839) mit wasserfreier Ameisensäure oder Formamid und Destilliren des Reactionsproducts (v. Niementowski, *B.* **32**, 1474). — Nadeln oder Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 227°. Sehr wenig löslich in Aether und Wasser, leicht in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Aceton und $CHCl_3$. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure fluorescirt blassgrün. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkali unter Rückbildung von 2-o-Aminophenylbenzimidazol. Das gleiche Product entsteht beim Erhitzen mit Säuren, sowie bei längerer Einwirkung von siedendem Wasser. Die Oxydation mit CrO_3 in Eisessig ergiebt Carbonyl-o-Aminophenylbenzimidazol (s. u.); letzteres wird (in geringer Menge) auch bei Anwendung von $KMnO_4$ und Alkali erhalten, neben einem scharlachrothen Körper, der bei 200° erweicht und bei 300° schmilzt. Verträgt ohne Veränderung die Einwirkung von Benzoylchlorid und Natronlauge.

Carbonyl-o-Aminophenylbenzimidazol $C_{14}H_9ON_3 = C_6H_4<\begin{matrix}N:C\\N.CO.NH\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Durch Condensation von 2-o-Aminophenylbenzimidazol (S. 839) mit Harnstoff, Phosgen oder Chlorkohlensäureester (v. N., *B.* **32**, 1486). Durch Oxydation der Methenyl- oder anderer Dianhydro-Verbindungen des o-Aminophenylbenzimidazols mit CrO_3 in Eisessig (v. N.). — Krystalle aus Eisessig mit 1 Mol. Essigsäure, welches bei 104° entweicht. Schmelzp.: 334°. Sehr wenig löslich, ausser in heissem Eisessig und Phenylhydrazin, löslich in heissen Säuren und Alkalien. Wird durch 10 stdg. Erhitzen mit Salzsäure in salzsaures 2-o-Aminophenylbenzimidazol und CO_2 zerlegt. — $C_{14}H_9ON_3.HCl$. Prismatische bräunliche Nadeln. — $C_{14}H_9ON_3.2HCl$ (+ H_2O?). Strohgelbe mikroskopische Nadeln. — Sulfat. Nadeln. Schmelzp.: 298°.

Dinitro-Carbonyl-o-aminophenylbenzimidazol $C_{14}H_7O_5N_5 = C_{14}H_7(NO_2)_2ON_3$. *B.* Durch Einwirkung von Salpetersäure (D: 1,52) auf Carbonyl-o-Aminophenylbenzimidazol (s. o.) (v. N., *B.* **32**, 1487). — Mikroskopische gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp. (unscharf): 315°. Sehr wenig löslich. Wird von Alkalien intensiv gelb gefärbt.

Thiocarbonyl-o-Aminophenylbenzimidazol $C_{14}H_9N_3S = C_6H_4<\begin{matrix}N:C\\N.CS.NH\end{matrix}>C_6H_4$.

B. Durch Erhitzen von 2-o-Aminophenylbenzimidazol (S. 839) mit CS_2 im Rohre (v. N., *B.* **32**, 1469). — Blassgelbe Nadeln. Schmelzp.: 291°. Ziemlich leicht löslich in heissem $CHCl_3$, Aceton und Eisessig, schwerer in Alkohol, ziemlich schwer in Benzol, unlöslich in Wasser und Säuren, löslich in Alkalien.

2. *Basen $C_{15}H_{11}N_3$ (*S. 1190*).

1) ***5,6-Diphenyl-1,2,4-Triazin*** $\begin{matrix} C_6H_5.C:N.CH \\ C_6H_5.C:N.N \end{matrix}$ (*S. 1190*). ***5,6-Diphenyl-3-Oxytriazin*** $C_{15}H_{11}ON_3 = \begin{matrix} C_6H_5.C:N.C\,OH \\ C_6H_5.C:N.N \end{matrix}$ (*S. 1190*). *B.* Durch Kochen von Diphenyl-Aminotriazin (Hptw. Bd. IV, S. 1294) mit Kalilauge (Thiele, Bihan, *A.* **302**, 310). Beim Kochen von Benzilmonosemicarbazon (Spl. Bd. III, S. 222) in alkoholischer Lösung (Biltz, Arnd, *B.* **35**, 346). — Schmelzp.: 224—225° (kurzes Thermometer). Löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Chloroform, schwer in Benzol, sehr wenig in Ligroïn und Aether. Löslich in conc. Säuren mit tiefgelber Farbe.

2) ***2,4-Diphenyl-1,3,5-Triazin, Diphenylkyanidin*** $C_6H_5.C{<}\begin{matrix} N:C(C_6H_5) \\ N\text{——}CH \end{matrix}{>}N$ (*S. 1190*). **Bis-p-nitrophenyl-Oxykyanidin** $C_{15}H_9O_5N_5 = NO_2.C_6H_4.C{<}\begin{matrix} N:C.C_6H_4.NO_2 \\ {>}N \\ N.C.OH \end{matrix}$. *B.* Neben Bis-p-nitrobenzamidinharnstoff (S. 567) durch Einwirkung von Phosgen auf p-Nitrobenzenylamidin in alkalischer Lösung (Rappeport, *B.* **34**, 1991). Durch Schmelzen von Bis-p-nitrobenzamidinharnstoff (R.). — Gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmilzt noch nicht bei 305°. Leicht löslich in Pyridin, sehr wenig in Wasser, Alkohol, Aether und Ligroïn.

4) ***Toluindophenazin, D^3 od. D^2-Methyl-Indophenazin*** (Ring)—C=N·(Ring)·CH_3 ; ·N:C.NH (*S. 1190*) bezw. desmotrope Formen.

N-Aethyl-D^3-Methyl-Pseudoindophenazin $C_{17}H_{15}N_3 = C_6H_4{<}\begin{matrix} C:N\text{——}(Ring)\cdot CH_3 \\ N:C.N(C_2H_5)\cdot \end{matrix}$. *B.* Aus 4-Aethyl-3,4-Toluylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 611) und Isatin (Spl. Bd. II, S. 942) in siedendem Eisessig (Marchlewski, Radcliffe, *B.* **34**, 1114). — Rothe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 213°. Leicht löslich. — $C_{17}H_{15}N_3.HCl$. Gelb. Wird von Wasser nicht zerlegt. Zerfällt beim Erhitzen.

5) ***Aethenyl-2-o-Aminophenylbenzimidazol*** $C_6H_4{<}\begin{matrix} N:C\text{————} \\ \text{——}N.C(CH_3):N \end{matrix}{>}C_6H_4$. *B.* Durch trockene Destillation des beim Kochen von 2-o-Aminophenylbenzimidazol (S. 839) mit Essigsäureanhydrid entstehenden Products (v. Niementowski, *B.* **32**, 1476). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 177—178°. Leicht löslich, ausser in Aether, Ligroïn und Wasser. Wird von salpetriger Säure in das Azimid des (β) o-Aminophenylbenzimidazols (Hptw. Bd. IV, S. 1292) übergeführt. Bei der Einwirkung von Amylalkohol + Natrium entsteht 2-o-Aminophenylbenzimidazol. — $C_{15}H_{11}N_3.2HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 252°. Sehr wenig löslich in verdünnter Salzsäure.

6) ***Methenyl-2-o-Amino-p-tolyl-Benzimidazol*** $C_6H_4{<}\begin{matrix} N:C\text{————} \\ \text{——}N.CH:N \end{matrix}{>}C_6H_3.CH_3$. *B.* Durch 10-stdg. Kochen von 2-o-Amino-p-methylphenyl-Benzimidazol (S. 841) mit wasserfreier Ameisensäure und Destilliren des Products (v. Niementowski, *B.* **32**, 1479). — Wollige Nadeln, die bei 200° erweichen und bei 215° schmelzen. Fast unlöslich in Aether und Wasser, sonst leicht löslich. — $(C_{15}H_{11}N_3)_2.H_2PtCl_6$ (?) Hellgelbe Spiesse. Schmelzpunkt: 250°. — $C_{15}H_{11}N_3.H_2PtCl_6 + 3H_2O$. Dunkelbraune Krystalle, die sich bei 250° schwärzen, jedoch bei 300° noch nicht schmelzen.

7) ***Methenyl-2-o-Aminophenyl-m (bezw. p)-Tolimidazol***
$CH_3.C_6H_3{<}\begin{matrix} N:C\text{————} \\ \text{——}N.CH:N \end{matrix}{>}C_6H_4$. Nadeln aus Alkohol oder Benzol. Schmelzp.: 237°. Löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Aceton und Benzol, sehr wenig in Aether und Benzin. Giebt

beim Erhitzen mit conc. Salzsäure das Chlorhydrat des 2-o-Aminophenyl-5 oder 6-Methyl-Benzimidazols (S. 842) (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1488).

Carbonyl-2-o-Aminophenyl-m (bezw. p)-Tolimidazol $C_{15}H_{11}ON_3$ =
$CH_3.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C\text{———}}{\text{—}N.CO.NH}>C_6H_4$. *B.* Aus 2-o-Aminophenyl-5 oder 6-Methyl-Benzimidazol (S. 842) und Phosgen in Toluol (v. N., *B.* **32**, 1488). — Mikroskopische Nadeln mit 1 Mol.-Gew. Essigsäure aus Eisessig; Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 343°. Sehr wenig löslich.

8) ***2-Phenyl-4-α-Pyridyl-Pyrimidin*** $C_6H_5.C\left\langle\begin{array}{l}N:C.C_5H_4N\\ \quad\quad >CH\\ N.CH\end{array}\right.$. **6-Oxyderivat, Phenyl-α-Pyridyl-Oxypyrimidin** $C_{15}H_{11}ON_3 = C_6H_5.C\left\langle\begin{array}{l}N:C.C_5H_4N\\ \quad\quad >CH\\ N.C.OH\end{array}\right.$. *B.* Aus salzsaurem Benzenylamidin (Hptw. Bd. IV, S. 839) und Natrium-α-Pyridoylessigester (S. 118) (PINNER, *B.* **34**, 4245). — Nadeln. Schmelzp.: 268°. Schwer löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Aether. Leicht löslich in Säuren und Alkalien. — $(C_{15}H_{11}ON_3.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln. Schmelzp.: 268°.

Aethyläther $C_{17}H_{15}ON_3 = N_3C_{15}H_{10}.O.C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen des Phenylpyridyloxypyrimidins (s. o.) in alkalischer Lösung mit Aethylbromid (P., *B.* **34**, 4245). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in Aether, Aceton und Säuren, schwerer in Alkohol. — $(C_{17}H_{15}ON_3.HCl)_2.PtCl_4$. Schmelzp.: 205°.

Acetylderivat $C_{17}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5.C\left\langle\begin{array}{l}N:C.C_5H_4N\\ \quad\quad >CH\\ N.C.O.CO.CH_3\end{array}\right.$. Nadeln. Schmelzp.: 150° (P., *B.* **34**, 4246). Zerfällt durch Erhitzen auf 180—200° in Essigsäureanhydrid und Phenyl-α Pyridylpyrimidinoxyd (s. u.).

Phenyl-α-Pyridyl-Pyrimidinoxyd (Anhydrid des Phenyl-α-Pyridyl-Oxypyrimidins) $C_{30}H_{20}O_2N_6 = (N_3C_{15}H_{10})_2O$. *B.* Durch Erhitzen der Acetylverbindung (s. o.) auf 180—200° (P., *B.* **34**, 4246). — Nadeln. Schmelzp.: 208°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Alkalien.

3. *Basen $C_{16}H_{13}N_3$ (*S. 1191*).

2) *Methyldiphenyl-1,3,5-Triazin, Methyldiphenylkyanidin* $C_6H_5.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C(C_6H_5)}{N.C(CH_3)}>N$ (*S. 1191*). **Methyl-Bis-p-nitrophenylkyanidin** $C_{16}H_{11}O_4N_5$ = $NO_2.C_6H_4.C\left\langle\begin{array}{l}N:C.C_6H_4.NO_2\\ \quad\quad >N\\ N.C.CH_3\end{array}\right.$. *B.* Neben Acetyl-p-Nitrobenzamid durch ½-stdg. Kochen von p-Nitrobenzamidin (S. 565) mit der 4—5-fachen Menge Essigsäureanhydrid (RAPPEPORT, *B.* **34**, 1990). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 280°. Kaum löslich in Alkohol und Wasser, leicht in Chloroform und Eisessig.

6) ***Propenyl-2-o-Aminophenylbenzimidazol*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C\text{———}}{\text{—}N.C(C_2H_5):N}>C_6H_4$. *B.* Durch 6-stdg. Kochen von 2-o-Aminophenylbenzimidazol (S. 839) mit Propionamid (Spl. Bd. I, S. 703) und Destilliren des Productes (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1477). — Compacte Krystalle aus Alkohol; Nadeln aus Aether oder Benzol. Schmelzp.: 147°. Sehr wenig löslich in Wasser, sonst leicht löslich. Bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig entsteht Carbonyl-o-Aminophenylbenzimidazol (S. 839). — $C_{16}H_{13}N_3.2HCl + ½H_2O$. Nadeln. Wird bei 104° wasserfrei. — $(C_{16}H_{13}N_3)_2.H_2PtCl_6 + H_2O$ (?). Mikrokrystallinischer Niederschlag, der beim Trocknen farblos wird, sich bei 260° dunkel färbt, aber bei 350° noch nicht schmilzt. — $C_{16}H_{13}N_3.H_2PtCl_6 + 1½H_2O$. Färbt sich bei 220° dunkel, schmilzt noch nicht bei 350°.

7) ***Aethenyl-2-o-Amino-p-tolyl-Benzimidazol*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:\overset{(1)}{C}\text{———}}{\text{—}N.C(CH_3):\underset{(2)}{N}}>C_6H_3.CH_3^{(4)}$. Nadeln, durchsichtige Säulen oder Plättchen. Schmelzp.: 187—189°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Benzin, ziemlich schwer in Aether, sehr wenig in heissem Wasser (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1480). — $C_{16}H_{15}N_3.H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln

oder dunklere Kugeln, die bei 290° noch nicht schmelzen. — Goldsalz. Goldgelbe Platten. Schmelzp.: 225°.

8) ***Aethenyl-2-o-Aminophenyl-m (bezw. p)-Tolimidazol***

$CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}N:C\text{——}\\ N.C(CH_3):N\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Das Acetat entsteht durch 12-stdg. Kochen von 2-o-Aminophenyl-5 oder 6 Methyl-Benzimidazol (S. 842) mit Essigsäureanhydrid (v. Niementowski, *B.* **32**, 1483). — Nadeln mit 2 Mol H_2O (aus verdünntem Alkohol), die bei 105° wasserfrei werden und bei 150° schmelzen. Aus Toluol krystallisirt die Base ohne Krystalllösungsmittel und schmilzt dann ca. 20° höher. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Solventien. — Acetat $C_{15}H_{13}N_3.C_2H_4O_2$. Nadeln, die bei 135° erweichen und bei 142° schmelzen. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. Dissociirt leicht. Verliert bei 106° sämmtliche Essigsäure.

9) ***Methenyl-2-o-Amino-p-tolyl-m (bezw. p)-Tolimidazol***

$CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}N:C\text{——}\\ N.CH:N\end{matrix}>C_6H_3.CH_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 212°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Aceton, leicht in heissem Alkohol und Benzol, sehr wenig in Wasser, Aether und Ligroïn (v. Niementowski, *B.* **32**, 1484).

Carbonyl-o-Amino-p-tolyl-m (bezw. p)-Tolimidazol $C_{16}H_{13}ON_3$ =
$CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}N:C\text{——}\\ N.CO.NH\end{matrix}>C_6H_3.CH_3$. *B.* Durch Oxydation von Methenyl-2-o-Amino-p-tolyl-Tolimidazol mit CrO_3 in Eisessig (v. N., *B.* **32**, 1489). — Rehbraune Krystallaggregate (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 182°. Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, sehr wenig löslich in Aether und Ligroïn, sonst leicht löslich.

10) ***2-Phenyl-4-α-Pyridyl-5-Methyl-Pyrimidin*** $C_6H_5.C<\begin{matrix}N:C.C_5H_4N\\ N.CH\end{matrix}>C.CH_3$. **Phenyl-α-Pyridyl-Methyl-Oxypyrimidin** $C_{16}H_{13}ON_3 = C_6H_5.C<\begin{matrix}N:C.C_5H_4N\\ N.COH\end{matrix}>C.CH_3$. *B.* Aus dem Natrium-α-Pyridoylmethylessigester (S. 118) und Benzamidin (S. 565) (Pinner, *B.* **34**, 4247). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 230°. — $(C_{16}H_{13}ON_3.HCl)_2.PtCl_4$. Amorpher Niederschlag. Schmelzp.: 238°.

Acetylderivat $C_{18}H_{15}O_2N_3 = C_{16}H_{12}(C_2H_3O)ON_3$. Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 104° (P.).

4. *Basen $C_{17}H_{15}N_3$ (*S. 1191–1192*).

S. 1192, Z. 29 v. o. statt: „$C_{17}H_{15}N_3.HCl$“ lies: „$C_{17}H_{15}N_3.2HCl$“.

5) ***Aethenyl-2-o-Amino-p-tolyl-m (bezw. p)-Tolimidazol***

$CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}N:C\text{——}\\ N.C(CH_3):N\end{matrix}>C_6H_3.CH_3$. Nadeln vom Schmelzp.: 198°, die sich am Lichte gelb färben; wurde auch mit den Schmelzpp.: 172° und 218° erhalten und scheidet sich leicht in colloïdalen Massen ab (v. Niementowski, *B.* **32**, 1485).

6. *Basen $C_{19}H_{19}N_3$ (*S. 1193–1197*).

1) *Die im Hptw. Bd. IV, S. 1193, Z. 2 v. o. als* ***Tris-o-aminophenylmethan, o-Leukanilin*** *aufgeführte Verbindung ist* ***2,4′,4″-Triamino-Triphenylmethan*** $[(H_2N)^4C_6H_4]_2CH^1.C_6H_4(NH_2)^2$. *Vgl. auch S. 853 sub Nr. 3.*

S. 1193, Z. 7 v. o. streiche die Angabe: „Elektrische Leitfähigkeit: Miolati, B. **28**, *1698“.*

S. 1193, Z. 8–10 v. o. streiche den Passus: „$C_{19}H_{19}N_3.4HCl + H_2O$ .... B. **28**, *1701)“.*

Auch die im Hptw. Bd. IV, S. 1193 sub Nr. 1 aufgeführten Derivate leiten sich nicht vom Tris-o-aminophenylmethan, sondern vom 2,4′,4″-Triaminotriphenylmethan ab.

2) **Pseudoleukanilin, 3,4′,4″-Triaminotriphenylmethan*** $[(H_2N)^4C_6H_4]_2CH^1.C_6H_4(NH_2)^3$ (*S. 1193, Z. 30 v. o.*). ***Tetramethylpseudoleukanilin, m-Amino-Tetramethyldiaminotriphenylmethan, m-Amino-Leukomalachitgrün** $C_{23}H_{27}N_3 = H_2N.C_6H_4.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (*S. 1193*). Condensirt sich beim Erwärmen in alkoholischer

Lösung mit 4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol zum Dinitrophenyl-m-amino-Tetramethyldiaminotriphenylmethan, welches bei der Oxydation einen gelbgrünen, in heissem Wasser leicht löslichen Farbstoff ergiebt (Höchster Farbw., D.R.P. 68026, 66791; *Frdl.* **III**, 154, 155). Giebt durch Benzylirung, darauf folgende Sulfurirung und Oxydation eine blaugrüne Farbstoffsulfonsäure (BAYER & Co., D.R.P. 37067; *Frdl.* I, 120). Ueber Combination der diazotirten Verbindung mit Salicylsäure, Phenolen u. s. w. und Oxydation der so erhaltenen Körper zu Azotriphenylmethanfarbstoffen vgl.: BAYER & Co., D.R.P. 57452, 58572, 58573, 58574; *Frdl.* **II**, 51; **III**, 68, 166, 167.

S. 1193, Z. 20 v. u. statt: „802" lies: „803".

Ueber Sulfonsäuren von Alkylderivaten des Pseudoleukanilins vgl.: H. F., D.R.P. 48523, 50293, 50440, 61478; *Frdl.* **II**, 39—44; **III**, 153.

4-Chlor-3-Amino-Leukomalachitgrün $(H_2N)^3C_6H_3Cl^4.CH^1[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1194.*

3-Aminoleukomalachitgrünsulfonsäure(4) $C_{23}H_{27}O_3N_3S = (NH_2)^3C_6H_3(SO_3H)^4.CH^1[C_6H_4.N^4(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Reduction der analogen Nitroverbindung mit Zinkstaub und Salzsäure oder durch 10-stdg. Erhitzen von m-Aminobenzaldehyd-p-Sulfonsäure mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ auf 120—130° (E. u. H. ERDMANN, D.R.P. 64736; *Frdl.* **III**, 156). — Die Alkalisalze krystallisiren in glänzenden Blättchen, die an der Luft sich bald grün färben. — Das NH_4-Salz ist schwer löslich.

3-Aminoleukobrillantgrünsulfonsäure(4) $(H_2N)^3C_6H_3(SO_3H).CH^1[C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1196.*

3) ***Tris-opp-aminophenylmethan, 2,4',4''-Triaminotriphenylmethan*** $HC(C_6H_4.NH_2)_3$ (*S. 1193 1194*). *Ueber die im Hauptwerk unter dieser Nummer aufgeführten Verbindungen von Nathanson und Müller* (*S. 1193, Z. 9 v. u. bis S. 1194, Z. 6 v. o.*) vgl.: NÖLTING, *B.* **24**, 3140. — *Vgl. ferner S. 852 sub Nr. 1.*

4) ***Tris-p-aminophenylmethan, Paraleukanilin*** (*S. 1194—1197*) $HC(C_6H_4.NH_2)_3$. *B.* Durch Condensation von p-Aminobenzaldehyd mit Anilin bei Gegenwart von $ZnCl_2$ (O. FISCHER, D.R.P. 16710; *Frdl.* **II**, 57). Entsteht beim Erwärmen von Anilin und salzsaurem Anilin mit Methylenbisphenylhydroxylamin oder mit Phenylhydroxylamin und Formaldehyd (KALLE & Co., D.R.P. 93699; *Frdl.* **IV**, 180). Durch Behandeln des polym. salzsauren Anhydro-p-Hydroxylaminobenzylalkohols mit Anilin und dessen Chlorhydrat (K. & Co., D.R.P. 87972; *Frdl.* **IV**, 50). — {Wird von Oxydationsmitteln .... mit Chloranil} (Höchster Farbw., D.R.P. 11412; *Frdl.* I, 64) {.... in p-Rosanilin übergeführt} (vgl. auch D.R.P. 19484; *Frdl.* I, 65). — *$C_{19}H_{19}N_3.3HCl + H_2O$. μ_{128} bei 25°: 329,5° (HANTZSCH, OSSWALD, *B.* **33**, 304; vgl. MIOLATI, *B.* **28**, 1698. — $C_{19}H_{19}N_3.4HCl.H_2O$ (M.).

***Tetramethylleukanilin** $C_{23}H_{27}N_3 = H_2N.C_6H_4.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (*S. 1194*). Combination der diazotirten Verbindungen zu Azokörpern und Oxydation der Combinationsproducte zu Azotriphenylmethanfarbstoffen: BAYER & Co., D.R.P. 57452, 58572, 58573, 58574; *Frdl.* **II**, 51; **III**, 68, 166, 167.

***Hexamethylleukanilin** $C_{25}H_{31}N_3 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_3CH$ (*S. 1195*). *B.* {.... (O. FISCHER, KÖRNER, *B.* **17**, 99}; vgl. auch Verein chem. Fabr., D.R.P. 29964; *Frdl.* I, 70). {.... (GATTERMANN, SCHNITZSPAHN, *B.* **31**, 1774}; B. & Co., D.R.P. 105198; *C.* **1900** I, 239). Aus Tetramethyldiaminobenzhydrol und Dimethylanilin in schwefelsaurer Lösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 27032; *Frdl.* I, 77). Durch 12-stdg. Erhitzen von Dimethylanilinsulfat mit Glycerinmonoformiat auf 140—150° (Soc. St. Denis, D.R.P. 61815; *Frdl.* **III**, 101). Beim Erhitzen von 4 Thln. CS_2, 30—40 Thln. Dimethylanilin und 20 Thln. $ZnCl_2$ auf 100° (WEINMANN, *C.* **1898** I, 1029).

S. 1195, Z. 22 v. o. statt: „Bl. [2]" lies: „Bl. [3]".

o-Chlor-Hexamethyltriaminotriphenylmethan $C_{25}H_{30}N_3Cl = [(CH_3)_2N^4.C_6H_4]_2CH^1.C_6H_3Cl^2[N(CH_3)_2]^4$. *B.* Durch Diazotirung des Hexamethyl-2,4,4',4''-Tetraamino-Triphenylmethans (Spl. zu Bd. IV, S. 1295) in conc. salzsaurer Flüssigkeit (HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] **25**, 752). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 170°. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, leicht in Benzol und Chloroform.

***Hexamethyltriaminotriphenyljodmethan** (*S. 1195*) *und das zugehörige* **Jodmethylat** (*S. 1195*) *sind hier zu streichen. Vgl. Spl. Bd. II, S. 666, Z. 12—10 u. 8—4 v. u.*

Nitrohexamethylleukanilin $C_{25}H_{30}O_2N_4 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH^1.C_6H_3(NO_2)^2[N(CH_3)_2]^4$. *B.* Durch Nitriren von Hexamethylleukanilin (s. o.) mit Salpeterschwefelsäure (B. & Co., D.R.P. 82570; *Frdl.* **IV**, 205). — Grüngelbe Nädelchen aus Toluol. Schmelzp.: 207°.

Hexaäthyltriaminotriphenylmethan $C_{31}H_{43}N_3 = [(C_2H_5)_2N.C_6H_4]_3CH$. *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen von Diäthylanilinsulfat mit Glycerinmonoformiat auf 140—150° (Soc. St. D., D.R.P. 61815; *Frdl.* **III**, 102). — Schmelzp.: 92°. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$.

*Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-19}N_3$ (*S. 1199—1200*).

Indophenazincarbonsäure (D^2 oder D^3) $C_{15}H_9O_2N_3 = C_6H_4<\overset{\text{C:N}}{\underset{\text{NH.C:N}}{}}>C_6H_3.CO_2H$.

B. Aus 3,4-Diaminobenzoësäure und Isatin in essigsaurer Lösung (BURACZEWSKI, MARCHLEWSKI, *B.* 34, 4013). — Krystallinisches Pulver. Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich.

N. *Basen $C_nH_{2n-21}N_3$ (*S. 1200—1210*).

Bezifferung der Naphtophenazoniumverbindungen und Isonaphtophenazoniumverbindungen vgl. S. 703—704.

2. *Basen $C_{16}H_{11}N_3$ (*S. 1200—1209*).

1) ***3-Aminonaphtophenazin:***

bezw. desmotrope Formen (*S. 1200—1203*). (*Die Structurformel Hptw. Bd. IV, S. 1200, Z. 21 v. u. ist durch Druckfehler entstellt*). *Die NH_2-Gruppe erhalt in den vom 3-Aminonaphtophenazin abzuleitenden Isonaphtophenazonium-Verbindungen — d. h. Verbindungen, in denen nicht das β-Stickstoffatom, sondern das α-Stickstoffatom fünfwerthig fungirt — die Ziffer 2. — In dem Artikel des Hauptwerkes ist der Passus (Z. 18—14 v. u.) „Das Acetylderivat .... durch NH_3" zu streichen.*

S. 1201, Z. 1 v. o. statt: „+" lies: „=".

***Amino-Phenylnaphtophenazoniumchloride** $C_{22}H_{16}N_3Cl$ (*S. 1201, Z. 17—31 v. o.*). *Die Verbindungen sind im Hauptwerk fehlerhafter Weise sub Nr. 1 registrirt. Vgl. Spl. Bd. IV, S. 867 2-Aminonaphtophenazin sub Nr. 7.* a) *2-Amino-N-Phenylnaphtophenazoniumchlorid, Isorosindulinchlorid Nr. 5 (*S. 1201, Z. 17—24 v. o.*). Existirt in zwei Modificationen:

α) Labiles Chlorid:

B. Durch Reduction des 2-Nitro-Phenylnaphtophenazoniumchlorids mit $SnCl_2$ + HCl bei 0° (KEHRMANN, VALENCIEN, *B.* 33, 409). — Löst sich in Wasser und Alkohol mit rothvioletter Farbe. Auf Zusatz von Dimethylamin färbt sich die alkoholische Lösung grünlichgelb, gleich darauf blau und dann langsam fuchsinroth.

β) Stabiles Chlorid:

B. Durch Reduction des 2-Nitro-Phenylnaphtophenazoniumchlorids mit $SnCl_2$ + HCl ohne Vermeidung der Temperaturerhöhung (K., V.). — Löst sich in Wasser mit schmutzig violetter, in Alkohol mit blauer Farbe. Die alkoholische Lösung wird von Dimethylamin direct fuchsinroth gefärbt. Durch Einwirkung von Dimethylamin entsteht 2-Amino-8-Dimethylamino-N-Phenylnaphtophenazoniumchlorid (Spl. zu Bd. IV, S. 1296).

***3-Dimethylamino-N-Phenyl-Isonaphtophenazoniumsalze, Dimethylisorosindulinsalze:**

(*S. 1201, Z. 16—8 v. u.*). *Der Artikel ist im Hauptwerk fehlerhafter Weise sub Nr. 1 registrirt; die Stammsubstanz ist nicht das 3-Amino-, sondern das 2-Amino-Naphtophenazin. Vgl. 2-Aminonaphtophenazin, Spl. Bd. IV, S. 867—868 sub Nr. 7.* — *Nitrat $C_{24}H_{20}N_3.NO_3$. *B.* Aus 3-Chlor-Phenylisonaphtophenazoniumnitrat und Dimethylamin in Alkohol (K., HIBY, *B.* 34, 1090).

***3-Phenylamino-N-Phenyl-Isonaphtophenazoniumchlorid** (*S. 1201, Z. 7 v. u.*) — s. Formel I — *ist im Hauptwerk fehlerhafter Weise sub Nr. 1 registrirt. Vgl. 2-Aminonaphtophenazin, Spl. Bd. IV, S. 867 bis 868, sub Nr. 7.*

***Anhydro-3-Amino-N-Phenylnaphtophenazoniumhydroxyd, Isorosindulin** (*S. 1202, Z. 1 v. o.*) $C_{22}H_{15}N_3$ = Formel II.

Formel I.

Formel II.

Constitution der Salze: $C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(C_6H_5)(Ac)}>C_6H_3.NH_2$: K., *B.* 31, 982. — Acetylirte Isorosindulinsalze geben beim Durchleiten von Luft durch ihre mit NH_3 versetzten alkoholischen Lösungen in Acetyl-Naphtophenosafranine über (K., Schaposchnikow, *B.* 30, 1944).

Isorosinduline, welche aus tertiären Aminen dargestellt sind: $C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NR^2Cl}>C_6H_3.NRR^1$ geben in Gegenwart von Agentien, die Luft oder Sauerstoff abgeben, bei der Behandlung

Formel I. — N, N, R^2, O, N.R.R^1

Formel II. — N, N, Cl, R^2, NHX, N.R.R^1

mit Alkali Rosindone (s. Formel I), mit Aminen Safranine (s. Formel II) (Act.-Ges. f. Anilinf. D.R.P. 97118, 97211, 97365, 97395, 97396; C. 1898 II, 586, 588).

2-Amino-N-Phenyl-Isonaphtophenazoniumhydroxyd $C_{22}H_{17}ON_3$ = [Formel: H_5C_6, OH, N, N, NH_2]

B. Durch Verseifen der Acetylverbindung (S. 857) mit Schwefelsäure (K., Levy, *B.* 31, 3100). — Wird von Aminen leicht in Stellung 3 substituirt. — Platindoppelchlorid $(C_{22}H_{16}N_3Cl)_2PtCl_4$. Blauschwarze Nädelchen. Unlöslich in Wasser. — Bromid $C_{22}H_{16}N_3Br$. Broncegläuzende, schimmernde, fast schwarze Kryställchen. Leicht löslich in Wasser mit violettrother, in Alkohol mit violetter Farbe. Die violettbraune Lösung in conc. Schwefelsäure wird beim Verdünnen schmutzig blau, dann olivbraun, beim Neutralisiren rothviolett.

***Phenylisorosindulin** (*S. 1202*) $C_{28}H_{19}N_3$ = Formel I. — *Chlorhydrat, 3-Anilino-N-Phenylnaphtophenazoniumchlorid $C_{28}H_{20}N_3Cl$ = Formel II. *B.* Aus

Formel I. — N, N, C_6H_5, $N.C_6H_5$

Formel II. — N, N, H_5C_6, Cl, $NH.C_6H_5$

Isorosindonchlorid und Anilin in Alkohol, neben 3-Chlor-Phenylrosindulin (S. 860) (O. Fischer, Hepp, *B.* 33, 1496).

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1202, Z. 9 v. u. als **Bz_4-p-Aminophenylrosindulin** *aufgeführte Verbindung ist* **Anhydro-6-p-Aminophenylamino-N-Phenylnaphtophenazoniumhydroxyd:** [Formel: N, N, C_6H_5, $N.C_6H_4.NH_2$]

Die Verbindung ist daher hier zu streichen. Vgl. den Artikel **p-Aminophenyl-Rosindulin** (S. 861).

p-Tolylisorosindulin $C_{29}H_{21}N_3 = C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(C_6H_5)}>C_6H_3:N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von Alkalien auf das aus Isorosindonchlorid und p-Toluidin in Alkohol entstehende p-Toluidino-N-Phenylnaphtophenazoniumchlorid (O. F., Hp., *B.* 33, 1496). — Violette Täfelchen aus Ligroin. Schmelzp.: 186°. Lösungen in conc. Säuren blau.

Chlorhydrat des Bisdimethylaminobenzhydryl-Isorosindulinchlorids

$C_{39}H_{36}N_5Cl.HCl = C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(C_6H_5)Cl}>C_6H_3.\overset{(2)}{NH}.CH<[C_6H_4N(CH_3)_2]_2.HCl$. *B.* Aus 10 g Isorosindulin (Anhydro-3-Amino-N-Phenylnaphtophenazoniumhydroxyd, s. S. 855—856) und 8,5 g Tetramethyldiaminobenzhydrol in Alkohol (Möhlau, Schaposchnikow, *B.* 33, 802; Sch., *Ж.* 31, 1017; *C.* 1900 I, 981). — Grüne metallglänzende Nadeln aus Alkohol, aus Wasser mit 5 Mol. H_2O, von denen zwei leichter abgespalten werden, die übrigen bei 105—110°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist blau, beim Verdünnen violett bis rosenroth; in conc. Salzsäure blau, beim Verdünnen

roth; in Eisessig rosenroth, beim Verdünnen blau in Folge von Spaltung in die Componenten. Das Chlorhydrat ist nur in rein wässeriger Lösung beständig. — $C_{28}H_{27}N_5Cl_2$. $PtCl_4$. Rothvioletter krystallinischer Niederschlag.

Die freie Base wird durch kohlensaure Alkalien als violetter Niederschlag gefällt. Prismen aus Benzol, welche in Aether löslich sind.

2-Acetamino-N-Phenyl-Isonaphtophenazoniumhydroxyd $C_{24}H_{19}O_2N_3$ = *B.* Das entsprechende Chlorid (s. u.) entsteht, wenn man das $FeCl_3$-Doppelsalz des 2-Nitro-Phenylisonaphtophenazoniumchlorids (S. 705) mittels $SnCl_2$ + Salzsäure in das $SnCl_4$-Doppelsalz des 2-Aminoderivats überführt und letzteres mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat unter Kühlung behandelt (KEHRMANN, LEVY, *B.* **31**, 3099). — Chlorid $C_{24}H_{18}ON_3Cl$. Gelbrothe, flimmernde Kryställchen mit grünem Metallglanz (aus sehr verdünnter Salzsäure). Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol mit gelbrother Farbe. Lösung in englischer Schwefelsäure violett, auf Wasserzusatz gelbroth unter Abscheidung des schwer löslichen Sulfats. — $(C_{24}H_{18}ON_3Cl)_2$. $PtCl_4$. Ziegelrothe Nädelchen. Unlöslich in Wasser. — Entsprechendes Dichromat $(C_{24}H_{18}ON_3)_2Cr_2O_7$. Rother flockiger, unlöslicher Niederschlag.

Anhydro-3-Dimethylamino-6-Oxy-N-Phenylnaphtophenazoniumhydroxyd, Dimethylnaphtosafraninon $C_{24}H_{19}ON_3$ = *B.* Beim Erhitzen von Dimethyl-Naphtophenosafranin (Spl. zu Bd. IV, S. 1296) mit alkoholischer Kalilauge auf 140—150°, neben symm. Oxyrosindon (S 712) (O. FISCHER, HEPP, *C.* **1902** II, 804). — Grünlich schimmernde Nadeln aus Alkohol. Schwer löslich. In conc. Schwefelsäure grünlichbraun mit schwachem Dichroismus löslich.

Anhydro-2-Amino-3-Oxy-N-Phenyl-Isonaphtophenazoniumhydroxyd, 2-Aminoisorosindon $C_{22}H_{15}ON_3$ = *B.* Durch Einwirkung wässeriger Diäthylaminlösung auf das Zinndoppelsalz des 2-Amino-N-Phenylisonaphtophenazoniumchlorids (vgl. S. 856) (KEHRMANN, LEVY, *B.* **31**, 3103, 3104). Durch Verseifen der Acetylverbindung (s. u.) mit 50%iger Schwefelsäure (K., L.). — Gelbrothe Blättchen (aus Benzol oder Alkohol). Schmelzp.: oberhalb 300°. Löslich mit gelbrother Farbe in Alkohol, mit fuchsinrother in verdünnten Mineralsäuren.

2-Acetaminoisorosindon $C_{24}H_{17}O_2N_3 = CH_3.CO.NH.C_{22}H_{13}ON_2$. *B.* Durch Einwirkung von Dimethylamin auf 2-Acetamino-N-Phenylisonaphtophenazoniumchlorid (s. o.) in alkoholischer Suspension (K., L., *B.* **31**, 3104). — Glänzende Nadeln.

2) ****Phenonaphtoeurhodin, 6-Amino-Naphtophenazin:*** bezw. desmotrope Formen (*S. 1203—1204*). *Vgl. auch Spl. Bd. IV, S. 866—867, Nr. 4 u. 5. Die NH_2-Gruppe erhält in den entsprechenden Isonaphtophenazonium-Verbindungen die Ziffer 9.* *B.* Das Acetylderivat (s. u.) entsteht aus 4-Acetaminonaphtochinon(1,2) (Spl. Bd. III, S. 282) und salzsaurem Benzyl-o-Phenylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 556), neben dem Acetylderivat des Benzylrosindulinchlorids (Hptw. Bd. IV, S. 1204); man verseift mit verdünnter Schwefelsäure (KEHRMANN, TICHWINSKY, *A.* **290**, 294). — Schmelzp.: 294°. Liefert durch Erhitzen mit Anilin ein Phenylphenonaphteurhodin, aus welchem durch folgeweise Methylirung und Sulfurirung Sulfonsäuren eines am Azinstickstoff alkylirten Indulins $C_{22}H_{17}N_3$ gewonnen wurden (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 75929, 78043; *Frdl.* **IV**, 382, 383).

***6-Acetaminonaphtophenazin** $C_{18}H_{13}ON_3 = CH_3.CO.NH.C_{10}H_5(N_2)C_6H_4$ (*S. 1203, Z. 16 v. u.; identisch mit der S. 1204, Z. 17 v. u. als 4-Acetamino-1,2-Naphtazin aufgeführten Verbindung*). *B.* Aus Phenonaphteurhodin und Essigsäureanhydrid (O. FISCHER, HEPP, *B.* **23**, 846).

2-Nitro-6-Acetaminonaphtophenazin $C_{18}H_{12}O_3N_4$ = Formel I (S 858 oben). *B.* Durch Aufkochen von 2-Nitro-6-Amino-N-Methylnaphtophenazoniumchlorid (S 858) mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (KEHRMANN, JACOB, *B.* **31**, 3094). — Orangegelbe Nadeln aus Nitrobenzol. In Alkohol und Nitrobenzol mit goldgelber Farbe und grüner Fluorescenz löslich.

Formel I. Formel II.

3-Nitro-6-Acetaminonaphtophenazin $C_{18}H_{12}O_3N_4$ = Formel II (s. o.). *B.* Aus 2-Nitro-6-Acetamino-N-Methylisonaphtophenazoniumchlorid (S. 859) durch Kochen mit Alkohol oder Erhitzen auf 110° (K., J., *B.* **31**, 3092). — Citronengelbe Nädelchen aus Nitrobenzol. Zersetzt sich bei 295—300°, ohne zu schmelzen.

Anhydro-6-Amino-N-Methyl-Naphtophenazoniumhydroxyd (Formel I) (ms-Methylrosindulin), Hptw. Bd. IV, S. 1203, Z. 2 v. o.

Formel I. Formel II.

3-Chlor-6-Amino-N-Methyl-Naphtophenazoniumhydroxyd $C_{17}H_{14}ON_3Cl$ = Formel II.
B. Das Chlorid entsteht durch Kochen von 5 g Oxynaphtochinonimid (Hptw. Bd. III, S. 382, Z. 12 v. o.) mit 5 g 5-Chlor-2-Amino-Methylanilinchlorhydrin (S. 361) in ca. 500 ccm Alkohol (Kehrmann, Müller, *B.* **34**, 1094). — Chlorid $C_{17}H_{13}N_3Cl.Cl$. Rubinrothe goldglänzende Prismen (aus viel Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol mit gelblich-eosinrother Farbe und feuerrother Fluorescenz. Lösung in conc. Schwefelsäure dunkelblaugrün, nach Zusatz von Wasser eosinroth. Farbt Seide und tannirte Baumwolle säure- und seifenecht blaustichig-scharlachroth. Liefert durch Erhitzen mit Anilin und dessen Chlorhydrat ein rothviolettes Safranin, das in Wasser schwer löslich ist und tannirte Baumwolle violettstichig fuchsinroth färbt. — Platinsalz $(C_{17}H_{13}N_3Cl)_2PtCl_6$ und Dichromat $(C_{17}H_{13}N_3Cl)_2Cr_2O_7$: Granatrothe Krystallpulver. Unlöslich in Wasser. — Nitrat $C_{17}H_{13}N_3Cl.NO_3$. Zinnoberrothe Nädelchen. Fast unlöslich in sehr verdünnter Salpetersäure.

2-Nitro-6-Amino-N-Methyl-Naphtophenazoniumchlorid $C_{17}H_{13}O_2N_4Cl$ =
B. Durch Erwärmen von salzsaurem 4-Nitro-2-Aminomethylanilin (Hptw. Bd. IV, S. 555) mit Oxynaphtochinonimid in Alkohol, oder durch Zufügen von verdünnter Salzsäure zu dem Condensationsproduct aus 4-Nitro-2-Aminomethylanilin und 4-Acetaminonaphtochinon(1.2) (neben 2-Nitro-8-Acetamino-N-Methylisonaphtophenazoniumchlorid, S. 859) (K., Jacob, *B.* **31**, 3092, 3094). — Metallgrüne Nadeln aus Alkohol. In Wasser und Alkohol mit gelblichrother Farbe und grüngelber Fluorescenz löslich. Die blaugrüne Lösung in englischer Schwefelsäure wird beim Verdünnen blau, dann roth. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat 2-Nitro-6-Acetaminonaphtophenazin (S. 857). — Platinsalz $(C_{17}H_{13}O_2N_4Cl)_2PtCl_4$ und Goldsalz $C_{17}H_{13}O_2N_4Cl.AuCl_3$. Granatrothe, fein krystallinische, in Wasser unlösliche Niederschläge.

Anhydro-6-Anilino-N-Methyl-Naphtophenazoniumhydroxyd $C_{23}H_{17}N_3$ =
B. Man verschmilzt das 6-Aminonaphtophenazin oder das 6-Oxynaphtophenazin (S. 708) mit Anilin und Anilinsalz und methylirt das Product (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 71666; *Frdl.* III, 355).

3-Chlor-6-Anilino-N-Methyl-Naphtophenazoniumhydroxyd $C_{23}H_{18}ON_3Cl$ =
B. Das Chlorid (s. u.) entsteht durch Kochen von 1,5 g 4-Anilinonaphtochinon(1.2) (Hptw. Bd. III, S. 282) mit 1 g salzsaurem 5-Chlor-2-Amino-Methylanilin in alkoholischer Suspension, bis alles gelöst ist, und Fällen mit Aether (K., M., *B.* **34**, 1097). — Chlorid $C_{23}H_{17}N_3Cl.Cl$. Goldglänzende Büschel dunkelrother Nädelchen aus Alkohol. Lösung in Wasser und Alkohol blutroth, in conc. Schwefelsäure grün, nach Wasserzusatz

ebenfalls blutroth. — Platinsalz $(C_{23}H_{17}N_3Cl)_2PtCl_4$. Rothbraunes Krystallpulver. — Dichromat $(C_{23}H_{17}N_3Cl)_2Cr_2O_7$. Dunkelrother, flockig-krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

3-Chlor-6-p-Acetaminoanilino-N-Methyl-Naphtophenazoniumsulfonsäure(8) $C_{25}H_{19}O_4N_4ClS$ = [Formel]

B. Durch Erwärmen von 4-p-acetaminoanilino-1,2-naphtochinon-6-sulfonsaurem Kalium [erhalten aus 1,2 naphtochinon-4,6-disulfonsaurem Kalium (Hptw. Bd. III, S. 397) und p-Aminoacetanilid (S. 384)] mit salzsaurem 5-Chlor-2-Amino-Methylanilin (S. 361) in Wasser, neben dem Anhydrid der N-Methyl-3-Chlor-9-Oxy-Isonaphtophenazoniumsulfonsäure(7) (S. 711) (K., M., *B.* **34**, 1099). — Violettbraune Krystalle mit $1H_2O$ aus Eisessig. In sehr viel Wasser mit violetter, in Alkalien mit rother Farbe löslich. Lösung in conc. Schwefelsäure grün, nach Zusatz von Wasser violett.

3-Chlor-6-p-Sulfanilino-N-Methyl-Naphtophenazoniumsulfonsäure(8) $C_{23}H_{16}O_6N_3ClS_2$ = [Formel]

B. Durch Erwärmen einer wässerigen Lösung von 4-sulfanilino-1,2-naphtochinon-6-sulfonsaurem Natrium [erhalten durch Verreiben von 1,2-naphtochinon 4,6-disulfonsaurem Natrium mit Natriumsulfanilat (Hptw. Bd. II, S. 569) und wenig Wasser] mit salzsaurem 5-Chlor-2-Amino-Methylanilin (S. 361) und Fällen mit Salzsäure (K., M., *B.* **34**, 1098). — Goldglänzende rothe Kryställchen mit $1H_2O$. Lösung in conc. Schwefelsäure gelblichgrün, in Alkalien rothviolett.

2-Nitro-9-Acetamino-N-Methyl-Isonaphtophenazoniumchlorid $C_{19}H_{15}O_3N_4Cl$ = [Formel]

B. Aus salzsaurem 4-Nitro-2-Aminomethylanilin und 4-Acetaminonaphtochinon(1,2) (Spl. Bd. III, S. 282) in Alkohol, neben dem Acetylderivat des 2-Nitro-6-Amino-Methylnaphtophenazoniumchlorids (Kehrmann, Jacob, *B.* **31**, 3092). — Chokoladenbraune Nadeln. Geht bei 110° unter Verlust von CH_3Cl in 3-Nitro-6-Acetaminonaphtophenazin (S. 858) über.

Anhydro-6-Amino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumhydroxyd, Rosindulin: Formel I unten, *s. Hptw. Bd. IV, S. 1205 sub Nr. 4 und Spl. Bd. IV, S. 866.*

9-Amino-N-Phenyl-Isonaphtophenazoniumhydroxyd, Isorosindulin: Formel II unten, *s. Hptw. Bd. IV, S. 1208 sub Nr. 5 und Spl. Bd. IV, S. 867.*

Formel I. Formel II. Formel III.

3-Chlor-6-Amino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumchlorid, 3-Chlorrosindulin $C_{22}H_{15}N_3Cl_2$ = Formel III oben. *B.* Aus Oxynaphtochinonimid (Hptw. Bd. III, S. 382) und salzsaurem 2-Amino-5-Chlordiphenylamin (S. 362) durch Kochen in Alkohol (Kehrmann, Krazler, *B.* **34**, 1103). — Messingglänzende granatrothe Krystalle aus Alkohol. Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol mit rosindulinrother Farbe und ziegelrother Fluorescenz. Lösung in conc. Schwefelsäure schwarzgrün, auf Zusatz von Wasser rein grün, dann roth. Färbt blaustichiger als Rosindulin. — Dichromat $(C_{22}H_{15}N_3Cl)_2Cr_2O_7$. Blutrother krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser.

***Anhydro-2-Nitro-6-Amino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumhydroxyd, 2-Nitrorosindulin** (*Base des im Hptw. Bd. IV, S. 1204, Z. 11 v. u. als* 3-Nitrorosindulinchlorid *aufgeführten Salzes*) $C_{22}H_{14}O_2N_4$ = [Formel]

B. Aus schwefelsaurem 2-Amino-4-Nitrodiphenylamin (S. 363) und 4-Acetaminonaphtochinon(1,2) (Spl. Bd. III,

S. 282) in Alkohol, neben viel 2-Nitro-9-Amino-N-Phenylisonaphtophenazoniumsulfat (vgl. unten) (KE., JACOB, *B.* **31**, 3089). Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf 2-Nitro-N-Phenylnaphtophenazoniumchlorid (S. 705) (K., VALENCIEN, *B.* **33**, 406). — Die freie Base bildet einen dunkelbraunrothen krystallinischen Niederschlag. Zersetzt sich gegen 242° (KE., RADEMACHER, FEDER, *B.* **31**, 3078). — ***Chlorid** $C_{22}H_{15}O_2N_4Cl = H_2N.C_{10}H_5<^{N}_{N(C_6H_5)(Cl)}>C_6H_3.NO_2$ (*S. 1204, Z. 11 v. u.*). Dunkelrothes grünglänzendes Krystallpulver aus Salzsäure. In Wasser viel schwerer und mit bedeutend gelbstichigerer Nuance löslich, als Rosindulinchlorhydrat (S. 866). Die alkoholische Lösung fluorescirt gelblich. Die gelbgrüne Farbe der Lösung in englischer Schwefelsäure geht beim Verdünnen mit Wasser durch Blaugrün in Roth über (K., R.). — $(C_{22}H_{15}O_2N_4Cl)_2PtCl_4$. Rubinrothe goldglänzende Blättchen. Fast unlöslich in Wasser (K., R., F.).

2-Nitro-9-Amino-N-Phenyl-Isonaphtophenazoniumchlorid $C_{22}H_{15}O_2N_4Cl$. *B.* Aus 2-Amino-4-Nitrodiphenylamin und 4-Acetaminonaphtochinon(1,2) in Alkohol, neben 2-Nitrorosindulin (S. 859—860) (KE., JACOB, *B.* **31**, 3089).

Existirt in zwei Isomeren.

Grünes Salz s. Formel I. Schwarzgrüne prismatische Kryställchen mit stahlblauem Oberflächenschimmer (aus 20%iger Salzsäure). In viel Wasser mit blaugrüner Farbe löslich, die alsbald missfarbig braun wird.

Braunrothes Salz s. Formel II. Entsteht beim Erwärmen des grünen Chlorids (s. o.) mit verdünnter Salzsäure. Dunkelbraune glitzernde Krystalle mit 1 Mol. H_2O. Fast unlöslich in kaltem Wasser und verdünnter Salzsäure, schwer löslich in siedendem Alkohol, ziemlich löslich in siedendem Holzgeist mit gelbbrauner Farbe. Englische Schwefelsäure löst mit gelbbrauner, alsbald in grün umschlagender Farbe.

Formel I. (H_5C_6 Cl, N, N, NH_2, NO_2)

Formel II. (H_5C_6 Cl, N, NH, NH, NO_2)

Anhydro-6-Methylamino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumhydroxyd, Methylrosindulin: Formel IV unten, *s. Hptw. Bd. IV, S. 1205, Z. 10 v. u. und Spl. Bd. IV, S. 866.*

6-Dimethylamino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumhydroxyd, Dimethylrosindulin: Formel V unten, *s. Hptw. Bd. IV, S. 1205.*

Formel IV. (N, N, C_6H_5, $N.CH_3$)

Formel V. (N, N, HO C_6H_5, $N(CH_3)_2$)

Formel VI. (N, N, C_6H_5, $N.C_2H_5$)

Anhydro-6-Aethylamino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumhydroxyd, Aethylrosindulin: Formel VI oben, *s. Hptw. Bd. IV, S. 1206.*

Anhydro-6-Anilino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumchlorid, Phenylrosindulin (Formel VII) und Derivate *s. Hptw. Bd. IV, S. 1206 und Spl. Bd. IV, S. 866.*

3-Chor-Phenylrosindulin $C_{28}H_{18}N_3Cl$ = Formel VIII. *B.* Durch Schütteln von in Wasser gelöstem Isorosindonchlorid (S. 706) mit Anilin (O. FISCHER, HEPP, *B.* **33**, 1496). — Braunschwarze Blättchen (aus Benzol oder 90%igem Alkohol). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol mit rother Farbe. Lösungen in conc. Mineralsäuren grün, nach dem Verdünnen violett. — **Chlorhydrat, 3-Chlorphenylrosindulinchlorid** $C_{28}H_{19}N_3Cl_2 = C_6H_5.NH.C_{10}H_5<^{N}_{N(C_6H_5)(Cl)}>C_6H_3Cl$. *B.* Durch Erwärmen von 8 g 2-Amino-5-Chlordiphenylamin-Chlorhydrat mit 2,8 g 4-Anilinonaphtochinon(1,2) (Spl. Bd. III, S. 282) in 50 ccm Alkohol, neben einem violetten Farbstoff (KE., HIRT, *B.* **34**, 1091). — Dunkelgrüne Prismen aus Alkohol. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht mit violettstichig-fuchsinrother Farbe in Alkohol und Eisessig.

Formel VII. (N, N, C_6H_5, $N.C_6H_5$)

Formel VIII. (N, N, C_6H_5, $N.C_6H_5$, Cl)

2-Nitro-Phenylrosindulinchlorid $C_{28}H_{19}O_2N_4Cl$ = Formel I (s. u.). *B.* Durch Einwirkung von Anilin auf in Alkohol gelöstes 2-Nitro-Phenylnaphtophenazoniumchlorid (Kʀ., V., *B.* **33**, 406).

Formel I. Formel II.

N, N, C_6H_5 Cl, $\cdot NO_2$, $\dot{N}H.C_6H_5$ — N, N, $\dot{C}_6H_5$, $H_2N.C_6H_4.\ddot{N}$

p-Aminophenyl-Rosindulin $C_{28}H_{20}N_4$ = Formel II (s. o.). *B.* Durch Verseifen der Acetylverbindung (s. u.) mit 50%iger Schwefelsäure (Kʀ., Locher, *B.* **31**, 2432). Aus 1 Thl. Phenylrosindulin (vgl. S. 860), 2 Thln. p-Phenylendiamin, $1\frac{1}{2}$ Thln. salzsaurem p-Phenylendiamin und Alkohol bei 160° (O. Fischer, Hepp, *B.* **23**, 840). — Dunkle broncegländzende Nadeln. Schmelzp.: 247°. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 170° entstehen Rosindon und p-Phenylendiamin. — $(C_{28}H_{21}N_4Cl)_2PtCl_4$. Dunkelvioletter krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — $C_{28}H_{20}N_4.H_2SO_4$. Dunkelbraunes Pulver.

p-Acetaminophenyl-Rosindulin $C_{30}H_{22}ON_4$ = $C_{22}H_{14}N_3.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. *B.* Durch Kochen von N-Phenylnaphtophenazoniumsulfonsäure(6)-Anhydrid (S. 707) mit p-Aminoacetanilid in Alkohol und Verdunstenlassen der Flüssigkeit unter Luftzutritt (Kʀ., L., *B.* **31**, 2431). — Flockiger violetter Niederschlag, der durch Erhitzen in der Mutterlauge braun und krystallinisch wird. — Chlorhydrat $C_{30}H_{23}ON_4Cl$. Graubraune metallglänzende Nadeln aus Alkohol. In siedendem Wasser und Alkohol mit violetter Farbe löslich. Färbt Wolle schmutzigviolett.

Phenylrosindulintrisulfonsäure $C_{28}H_{19}O_9N_3S_3 + H_2O$ = $N_3C_{28}H_{16}(SO_3H)_3 + H_2O$. *B.* Durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Phenylrosindulin (vgl. S. 860) und dessen Mono- und Disulfonsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 58601; *Frdl.* **III**, 329; vgl. auch: Kalle & Co., D.R.P. 67198; *Frdl.* **III**, 846). — Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Ueber Sulfonsäuren des Phenylrosindulins vgl. ferner bei „Phenylrosindulin", S. 866—867.

Tolylrosinduline: Formel III, *s. Hptw. Bd. IV, S. 1207 und Spl. Bd. IV, S. 867.*

Formel III. Formel IV.

N, N, $\dot{C}_6H_5$, $\ddot{N}.C_6H_4.CH_3$ — N, N, $\dot{C}_6H_5$, $\ddot{N}.C_6H_4.CH_3$ $\dot{C}l$

3-Chlor-p-Tolylrosindulin $C_{29}H_{20}N_3Cl$ = Formel IV. *B.* Durch Schütteln von in Wasser gelöstem Isorosindonchlorid mit p-Toluidin (O. F., Hʀ., *B.* **33**, 1497). — Fast schwarze Blättchen (aus wenig Benzol). Schmelzp.: 215—216°. Die grüne Lösung in conc. Schwefelsäure wird beim Verdünnen braunroth, dann violettroth und scheidet alsbald ein schwer lösliches rothes Sulfat ab. — Chlorhydrat, 3-Chlor-p-Tolylrosindulinchlorid $C_{29}H_{21}N_3Cl_2$ = $CH_3.C_6H_4.NH.C_{10}H_5\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}\!>\!C_6H_3Cl$ (Cl, C_6H_5 am N). *B.* Durch Erwärmen von 7 g 2-Amino-5-Chlordiphenylamin-Chlorhydrat mit 6,8 g 4-p-Toluidinonaphtochinon(1,2) in Alkohol (Kʀ., Hɪ., *B.* **34**, 1091). — Broncegländzende Nadeln aus Alkohol. Etwas leichter und mit blaustichigerer Nuance löslich als das Phenylderivat (S. 860).

3-Chor-m-Amino-p-tolyl-Rosindulinchlorid $C_{29}H_{22}N_4Cl_2$ =

N, N, C_6H_5 Cl, $CH_3\cdot C_6H_3(\dot{N}H_2)\dot{N}H$, $\dot{C}l$

B. Durch Erwärmen von 1,7 g 2-Amino-5-Chlordiphenylamin-Chlorhydrat mit 2 g 4-o-Amino-p-toluidino-Naphtochinon(1,2) in 50 ccm Alkohol bis zur Lösung (Kʀ., Hɪ., *B.* **34**, 1092). — $C_{29}H_{22}N_4Cl_2 + HCl$. Metallgrüne Krystalle aus Alkohol. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe. — Bichromat $(C_{29}H_{22}N_4Cl)_2Cr_2O_7$.

a-m-Xylylrosindulin $C_{30}H_{23}N_3$ = $(CH_3)_2C_6H_3.N:C_{10}H_5\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(C_6H_5)}\!>\!C_6H_4$. *B.* Durch Erhitzen von Rosindon (S. 708—709) mit a m-Xylidin und dessen Salzen (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 65894; *Frdl.* **IV**, 339). — Schmelzp.: 177—179°.

α-Naphtylrosindulin: Formel I; α-Naphtylrosindulin, Hptw. Bd. IV, S. 1207 und Spl. Bd. IV, S. 867.

3-Chlor-β-Naphtylrosindulinchlorid $C_{28}H_{19}N_3Cl_2$ = Formel II. B. Durch Kochen von 1,5 g 4-[illegible] Naphto[illegible] mit 2,5 g 2-Amino-4'-Chlordiphenylamin-Chlorhydrat in [illegible] Alkohol bis zur Lösung (Kr., He., B. 34, 1092). — Rothbraunes Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol mit violetter Farbe, leichter in Eisessig.

Formel I. Formel II.

6-Acetamino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumsalze (Formel III) sind die im Hptw. Bd. IV, S. 1207 in dem Artikel Acetylrosindulin aufgeführten α-Salze.

9-Acetamino-N-Phenyl-Isonaphtophenazoniumsalze (Form. IV) sind die im Hptw. Bd. IV, S. 1207 in dem Artikel Acetylrosindulin aufgeführten β-Salze, vgl. Spl. Bd. IV, S. 867.

Formel III. Formel IV.

Acetyl-2-Nitrorosindulin (vgl. S. 859—860) $C_{24}H_{16}O_3N_4$ = Formel V. Rothbraune Nadeln aus Alkohol + Benzol. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Lösung in englischer Schwefelsäure schmutzig-violett (Kr., R., F., B. 31, 3079).

13-Nitro-6-Amino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumchlorid $C_{22}H_{15}O_2N_4Cl$ = Formel VI.

Formel V. Formel VI.

B. Durch 3 Monate lange Einwirkung von Oxynaphtochinonimid (Hptw. Bd. III, S. 382) auf 4'-Nitro-2-Aminodiphenylamin (Hptw. Bd. IV, S. 556) in alkoholisch salzsaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur neben 13-Nitrorosindon, S. 711 (Kr., R., F., B. 31, 3082). — Gelbstichig rothe Krystalle aus Salzsäure. Lösung in englischer Schwefelsäure grün, nach dem Verdünnen roth. — Die freie Base bildet gelblichrothe Nädelchen, die sich gegen 260° zersetzen.

6,12-Diamino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumchlorid $C_{22}H_{17}N_4Cl$ =

B. Durch Einkochen einer mit Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung des Chlorids der Diacetylverbindung (s. u.) (Kr., Nuesch, B. 34, 3100). — Kugelige dunkelrothe Nadelaggregate (aus Wasser oder Alkohol). Die rosindulinrothen Lösungen fluoresciren schwach ziegelroth; Lösung in englischer Schwefelsäure grün, auf Zusatz von Wasser roth.

6-Amino-12-Acetamino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumhydroxyd $C_{24}H_{20}O_2N_4$ = $NH_2.C_{10}H_5{<}^{N}_{N}{>}C_6H_4$ (HO, $C_6H_4.NH.CO.CH_3$). B. Das Chlorid (s. u.) bildet sich bei mehrtägiger Einwirkung von kaltem Essigsäureanhydrid auf 6,12-Diamino-N-Phenylnaphtophenazoniumchlorid (s. o.) (Kr., N., B. 34, 3100). — Chlorid $C_{24}H_{19}ON_4Cl$. Metallisch grünschimmernde, hochrothe, körnige Krystalle aus Alkohol. Löslich in viel Wasser und Alkohol mit rosindulinrother Farbe. Die alkoholische Lösung fluorescirt stark gelblichroth. Lösung in conc. Schwefelsäure grün, nach Zusatz von Wasser roth. — Dichromat $(C_{24}H_{19}ON_4)_2Cr_2O_7$. Hochrother krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

6,12-Bisacetamino-N-Phenylnaphtophenazoniumhydroxyd $C_{26}H_{22}O_3N_4$ = $CH_3.CO.NH.C_{10}H_5{<}^{N}_{N}{>}C_6H_4$ (HO, $C_6H_4(NH.CO.CH_3)$). B. Das Chlorid (S. 863) entsteht durch Kochen von 6,2 g Oxynaphtochinonimid (Hptw. Bd. III, S. 382) und 6,8 g salzsaurem 2,3'-Diamino-

diphenylamin (S. 822) in 300 ccm Alkohol + einem Tropfen verdünnter Salzsäure, Eindampfen der dunkelblutrothen Lösung bis zur Hälfte, Zufügen von Aether, Kochen der sich abscheidenden Krystalle mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat und Eintragen von Kochsalz (Ke., N., *B.* **34**, 3099). — Chlorid $C_{26}H_{21}O_2N_4Cl$. Grün metallisch glänzende, zinnoberrothe Nädelchen aus Alkohol. Löslich in viel heissem Wasser und Alkohol mit orangerother Farbe. Lösung in conc. Schwefelsäure rothviolett, nach Zusatz von Wasser orangegelb. Alkalien fällen die freie Base als violettrothen flockigen Niederschlag. — Dichromat $(C_{26}H_{21}O_2N_4)_2Cr_2O_7$. Ziegelrother krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

6,13-Diamino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumchlorid $C_{22}H_{17}N_4Cl$ = [Strukturformel: Naphtophenazonium mit N, N, Cl, NH_2, NH_2]

B. Durch Reduction von 13-Nitro-6-Amino-N-Phenylnaphtophenazoniumchlorid (S. 862) in Alkohol mit $SnCl_2$ + conc. Salzsäure (Ke., Rademacher, Feder, *B.* **31**, 3083). Durch Kochen von 2,4'-Diaminodiphenylaminchlorhydrat (Hptw. Bd. IV, S. 1169) und Oxynaphtochinonimid (Hptw. Bd. III, S. 382) in Alkohol (Ke., Ott, *B.* **34**, 3094). — Metallgrüne Prismen (aus verdünnter Salzsäure), die 2 Mol. H_2O enthalten. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit blutrother Farbe und schwacher rother Fluorescenz. Lösung in englischer Schwefelsäure grün, nach dem Verdünnen roth. — Zinndoppelsalz. Goldglänzende Prismen. — Carbonat. Braunrothe Nadeln (aus viel Wasser). — Die freie Base ist roth und krystallinisch. Sie nimmt aus der Luft begierig CO_2 auf.

6-Amino-13-Acetamino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumchlorid $C_{24}H_{19}ON_4Cl$ = $NH_2.C_{10}H_5{<}^{N}_{N}{>}C_6H_4$ (an N: Cl und $C_6H_4(NH.CO.CH_3)$). *B.* Durch 24-stdg. Einwirkung von kaltem Essigsäureanhydrid auf die 6,13-Diaminoverbindung (s. o.) (Ke., O., *B.* **34**, 3095). — Zinnoberrothe krystallinische Flocken. — Chlorhydrat. Bronceglänzende ziegelrothe Blättchen aus Alkohol. Löslich in heissem Wasser und Alkohol mit rosindulinrother Farbe. Die verdünnte alkoholische Lösung fluorescirt stark ziegelroth. Lösung in conc. Schwefelsäure blaugrün. — Dichromat $(C_{24}H_{19}ON_4)_2Cr_2O_7$. Zinnoberrothes krystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser.

6,13-Bisacetamino-N-Phenylnaphtophenazoniumchlorid $C_{26}H_{21}O_2N_4Cl$ = $CH_3.CO.NH.C_{10}H_5{<}^{N}_{N}{>}C_6H_4$ (an N: Cl und $C_6H_4(NH.CO.CH_3)$). *B.* Durch kurzes Erwärmen von 6,13-Diamino- oder 6-Amino-13-Acetamino-N-Phenylnaphtophenazoniumchlorid (s. o.) mit Essigsäureanhydrid + etwas Natriumacetat bis zum Sieden (Ke., O., *B.* **34**, 3096). — Goldgrünglänzende, orangegelbe, blättrige Krystalle aus Alkohol. Die orangegelbe alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Ammoniak violettroth. Lösung in conc. Schwefelsäure violett, nach Zusatz von Wasser orangefarbig. — Dichromat $(C_{26}H_{21}O_2N_4)_2Cr_2O_7$. Ziegelrothes krystallinisches Pulver.

3-Chlor-6,13-Diamino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumhydroxyd $C_{22}H_{17}ON_4Cl$ = [Strukturformel: Naphtophenazonium mit N, N, OH, NH_2, NH_2, Cl]

B. Durch Erhitzen von 5-Chlor-2,4'-Diaminodiphenylamin-Chlorhydrat (S. 821) mit 2-Oxynaphtochinonimid(1,4) (Hptw. Bd. III, S. 382) in Alkohol (Kehrmann, Krazler, *B.* **34**, 1105). — Chlorid $C_{22}H_{16}N_4Cl.Cl$. Dunkelbraune bronceglänzende Krystalle aus Alkohol. Schwer löslich in kaltem Wasser. Lösung in Alkohol dunkelroth mit schwacher braunrother Fluorescenz. Lösung in conc. Schwefelsäure grün, beim Verdünnen mit Wasser gelbstichig-rosindulinroth, beim Neutralisiren blaustichig-rosindulinroth werdend. — Dichromat $(C_{22}H_{16}N_4Cl)_2Cr_2O_7$. Dunkelbraunrother, feinkrystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

3-Chlor-6-Amino-13-Acetamino-Phenylnaphtophenazoniumhydroxyd $C_{24}H_{19}O_2N_4Cl$ = $NH_2.C_{10}H_5{<}^{N}_{N}{>}C_6H_3Cl$ (an N: HO und $C_6H_4.NH.CO.CH_3$). *B.* Das Chlorid (s. u.) entsteht durch 12-stdg. Einwirkung von kaltem Essigsäureanhydrid auf 3-Chlor-6,13-Diamino-Phenylnaphtophenazoniumchlorid (s. o.) (Ke., Kr., *B.* **34**, 1106). — Chlorid $C_{24}H_{18}ON_4Cl_2$. Rothe messingglänzende Körner aus Alkohol. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol mit

[illegible] Farbe und [illegible] Fluorescenz. Lösung in conc. Schwefelsäure grün, nach Zusatz von Wasser [illegible]. — [illegible] [illegible].

2-Nitro-6,13-Diamino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumhydroxyd [illegible] = [illegible] — [illegible] — Chlorid [illegible]. *B.* [illegible] Kochen von 2-Amino-4-Nitro-4'-Acetaminodiphenylamin [illegible] mit [illegible] (Hptw. Bd. III, S. [illegible]) in [illegible] Lösung. [illegible] — [illegible] [illegible], metallisch glänzende [illegible] (aus verdünnter Essigsäure + conc. [illegible]). Wird von Alkohol in das Chlorid [illegible].

2-Nitro-6-Amino-13-Acetamino-Phenylnaphtophenazoniumhydroxyd [illegible] — [illegible] krystallinische Masse, die sich bei [illegible] zu zersetzen beginnt (Kr., [illegible], *B.* 31 [illegible]). — Chlorid. *B.* Aus 2-Nitro-6,13-Diamino-Phenylnaphtophenazoniumchlorid (s. o.) und kaltem Essigsäureanhydrid. Dunkelrothe Krystalle. Lösung in englischer Schwefelsäure grün, nach dem Verdünnen roth.

2-Nitro-6,13-Bisacetamino-Phenyl-Naphtophenazoniumchlorid [illegible] = [illegible]. *B.* Durch Erhitzen von 2-Nitro-6-Amino-13-Acetamino-Phenylnaphtophenazoniumchlorid (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Kr., [illegible], *B.* 31, [illegible]). — Mikroskopische [illegible] Krystalle (aus viel Wasser). Lösung in englischer Schwefelsäure violett, nach Wasserzusatz [illegible]. — Die freie Base bildet eine [illegible] krystallinische Masse. Sintert bei 260—261° und zersetzt sich bei höherer Temperatur.

Anhydro-3-Chlor-6-p-Toluidino-N-p-Tolylnaphtophenazoniumhydroxyd [illegible] =

B. Durch Zufügen von Natriumcarbonat zu einer alkoholischen Lösung des Chlorhydrats (s. u.) (Kr., Kr., *B.* 34, [illegible]). — Messingglänzende Nädelchen. Schwer löslich in Alkohol. — Chlorhydrat $C_{30}H_{23}N_3Cl_2$ = $CH_3.C_6H_4.NH.C_{10}H_5<\frac{N}{N(C_6H_4.CH_3)Cl}>C_6H_3Cl$. *B.* Durch Kochen von 4-p-Toluidinonaphtochinon(1,2) (Hptw. Bd. III, S. 378, Z. 10 v. u.) mit 2-Amino-5-Chlor-4'-Methyldiphenylamin-Chlorhydrat (S. 364) in Alkohol (Kr., Kr., *B.* 34, 1104). Vierseitige metallischgrüne Prismen aus Alkohol. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Essigsäure mit violettrother Farbe. Lösung in conc. Schwefelsäure gelblichgrün, auf Zusatz von Wasser fuchsinroth.

Anhydro-6-Oxamino-N-Phenylnaphtophenazoniumhydroxyd $C_{22}H_{15}ON_3$ =

B. Durch Erwärmen von in 70%iger Essigsäure gelöstem Phenylnaphtophenazoniumsulfonsäure(6)-Anhydrid (S. 707) mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat (Kehrmann, Locher, *B.* 31, 2433). — Rubinrothe Prismen aus Alkohol. Zersetzt sich bei ca. 238°. Unlöslich in Wasser und Alkalien. Mit ponceaurother Farbe in siedendem Alkohol, Benzol, Eisessig und Aether löslich. In englischer Schwefelsäure mit grüner, nach Wasserzusatz rother Farbe löslich. Wird von Essigsäureanhydrid nicht verändert.

8) *Die im Hptw. Bd. IV, S. 1204, Z. 5 v. u. fehlerhaft als* ***β-Aminonaphtazin*** *bezeichnete Verbindung ist* ***5-Amino-Naphtophenazin:***

B. Durch Erwärmen der Acetylverbindung (s. u.) mit conc. Salzsäure in Alkohol (Kehrmann, Zimmerli, *B.* 31, 2411). — Blutrothe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 198—199°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Eisessig mit rother Farbe. Die gelblich-braunrothe Lösung in englischer Schwefelsäure wird auf Wasserzusatz citronengelb und dann fast farblos. Geht beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 130—140° in 5-Oxynaphtophenazin (S. 708) über. — Chlorhydrat $C_{16}H_{11}N_3.HCl$. Fast farblose Nädelchen. Wird von Wasser zerlegt.

5-Acetaminonaphtophenazin $C_{18}H_{13}ON_3 = N_2C_{16}H_9.NH.CO.CH_3$. *B.* Aus 3-Acetaminonaphtochinon(1,2) (Spl. Bd. III, S. 282) und salzsaurem o-Phenylendiamin beim 12-stdg. Stehen in Alkohol (K., Z., *B.* 31, 2411). — Hellgelbe Nädelchen aus Alkohol.

Schmelzp.: 240°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in siedendem Alkohol und Eisessig. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig fuchsinrother Farbe, die auf Zusatz von Wasser in Gelb umschlägt.

6-Chlor-5-Acetaminonaphtophenazin $C_{18}H_{12}ON_3Cl$ = *B.* Aus 4-Chlor-3-Acetaminonaphtochinon(1,2) (Spl. Bd. III, S. 284) und o-Phenylendiamin in salzsauer-alkoholischer Lösung (K., Z., *B.* **31**, 2407). — Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 292°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig.

6-Chlor-5-Acetamino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumhydroxyd $C_{24}H_{18}O_2N_3Cl$ = — Chlorid $C_{24}H_{17}ON_3Cl_2$. *B.* Durch Einwirkung von PCl_5 auf in $POCl_3$ gelöstes 5-Acetaminorosindon (S. 866) (Kehrmann, Barche, *B.* **33**, 3073). Orangerothes Krystallpulver. — $(C_{24}H_{17}ON_3Cl_2)_2PtCl_4$. Hochrother krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — Bromid $C_{24}H_{17}ON_3ClBr$. Orangerothes Krystallpulver. Liefert beim Kochen mit Wasser 5-Acetaminorosindon (K., B., *B.* **33**, 3073).

5-Amino-6-Oxynaphtophenazin, 5-Amino-α-Naphteurhodol $C_{16}H_{11}ON_3$ = *B.* Durch Verseifen der 5-Acetylverbindung (s. u.) mit 50%iger Schwefelsäure (Kehrmann, Barche, *B.* **33**, 3071). — Dunkelviolette Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 225°. Sehr wenig löslich in Alkohol mit violetter Farbe. Die Lösung färbt sich an der Luft braun (Bidung von Naphtophenazin-β-Chinon?).

5-Anilino-6-Oxynaphtophenazin $C_{22}H_{15}ON_3$ = ... bezw. ... *B.* Durch Kochen von 1 g 5-Brom-6-Oxy-α,β-Naphtophenazin (S. 711) mit 20 ccm Anilin und 40 ccm Alkohol, bis alles gelöst ist (Lindenbaum, *B.* **34**, 1056). — Rothe Nadeln aus Eisessig; zinnoberrothe Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 210—220°. Unlöslich in Aether und wässerigem Alkali, schwer löslich in Alkohol, leichter in Ligroïn. Lösung in Natriumalkoholat und alkoholischen Alkalien schön violett.

5-Acetamino-6-Oxynaphtophenazin $C_{18}H_{13}O_2N_3 = N_2C_{10}H_4(OH)(NH.CO.CH_3)$. *B.* Durch Erwärmen äquimolekularer Mengen 3-Acetamino-2-Oxynaphtochinon (Spl. Bd. III, S. 278) und o-Phenylendiamin in 80%iger Essigsäure in Gegenwart von 2 Mol.-Gew. Natriumacetat (K., B., *B.* **33**, 3071). — Braungelbe Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 257—258°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Diacetyl-5-Anilino-6-Oxynaphtophenazin $C_{26}H_{19}O_3N_3 = C_{22}H_{13}ON_3(CO.CH_3)_2$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol + Wasser). Schmelzp.: 226° (L., *B.* **34**, 1057).

6,6'-Dioxy-5,5'-Dinaphtophenazinimid oder 5-Amino-6'-Oxy-6,5'-Dinaphtophenazinoxyd $C_{32}H_{19}O_2N_5 = [N_2C_{16}H_8(OH)]_2NH$ bezw. $N_2C_{16}H_8(NH_2).O.C_{16}H_8(OH)N_2$. *B.* Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf 5-Brom-6-Oxy-α,β-Naphtophenazin (S. 711) oder 5-Anilino-6-Oxy-α,β-Naphtophenazin (s. o.) (L., *B.* **34**, 1058). — Olivgrüne Nädelchen mit $1H_2O$. Färbt sich beim Erhitzen blau. Schmilzt noch nicht bei 300°. Unlöslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer löslich in Benzol.

6,6'-Dioxy-5,5'-Dinaphtophenazin-N-Aethylimid oder 5-Aethylamino-6'-Oxy-6,5'-Dinaphtophenazinoxyd $C_{34}H_{23}O_2N_5 = [N_2C_{16}H_8(OH)]_2N.C_2H_5$ bezw. $N_2C_{16}H_8(NH.C_2H_5).O.C_{16}H_8(OH)N_2$. *B.* Durch Zufügen von 4 g 33%iger Aethylaminlösung zu einer Lösung von 2 g 5-Brom-6-Oxy-α,β-Naphtophenazin (S. 711) in 100 ccm Alkohol, Filtriren und Kochen (L., *B.* **34**, 1059). — Olivgrüne amorphe Masse.

5-Aminorosindon $C_{22}H_{15}ON_3$ = *B.* Durch Verseifung der Acetylverbindung (S. 866) mit

[illegible]

[illegible]

[illegible]

Sulfonsäuren des Phenylrosindulins vgl. B. A.- u. S., D.R.P. 52922, 79958; *Frdl.* II, 206; IV, 439; Peters, D.R.P. 59180, 64998; *Frdl.* III, 341–343; Kalle & Co., D.R.P. 67198, 72343; *Frdl.* III, 346 bis 349; s. auch S. 861 die Trisulfonsäure.

***Tolylrosindulin** $C_{29}H_{21}N_3 = CH_3.C_6H_4.N:C_{10}H_5<^{N}_{N(C_6H_5)}>C_6H_4$ (*S. 1207*).

a) *o-Tolylverbindung (*S. 1207*). *B.* Durch Erhitzen von Rosindon mit o-Toluidin und dessen Chlorhydrat auf 150–170° (B. A.- u. S., D.R.P. 65894; *Frdl.* III, 339). Durch 6-stdg. Erhitzen von Phenylrosindulin (S. 866) mit o-Toluidin auf 210° (Ka. & Co., D.R.P. 67115; *Frdl.* III, 345). — Liefert bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure eine in Wasser schwer lösliche Sulfonsäure, deren Natriumsalz sich in goldglänzenden flimmernden Krystallen abscheidet. Bei Anwendung rauchender Schwefelsäure werden in Wasser leicht lösliche Sulfonsäuren erhalten.

b) *p-Tolylverbindung (*S. 1207*). *B.* [.... (O. Fischer, Hepp, ...]; B. A.- u. S., D.R.P. 65894; *Frdl.* III, 339).

***Naphtylrosindulin** $C_{32}H_{21}N_3 = C_{10}H_7.N:C_{10}H_5<^{N}_{N(C_6H_5)}>C_6H_4$ (*S. 1207*). [*B.* .... Benzolazo-α-Dinaphtylamin (O. Fischer, Hepp, *A.* **256**, 248]; Ka. & Co., D.R.P. 71296; *Frdl.* III, 344).

***Acetylrosinduline** $C_{24}H_{17}ON_3$ (*S. 1207*).

*α-Salze (*S. 1207*). Constitution s. Formel I.

Formel I.

C_6H_5 Ac

NH.CO.CH$_3$

Formel II.

H_5C_6 Ac

NH.CO.CH$_3$

*β-Salze (*S. 1207*). Constitution s. o. Formel II. Die β-Salze werden von Aminen in Stellung 3 substituirt (Kehrmann, Abel, *B.* **32**, 932).

5) * ***6-Aminonaphtophenazin*** (*S. 1208*) s. Formel III (bezw. desmotrope Formen). *Ueber Derivate des 6-Aminonaphtophenazins vgl. auch S. 857–864 sub Nr. 2 und S. 866–867 sub Nr. 4.*

*Isorosindulin (*S. 1208*) *ist als Base zu formuliren* $C_{22}H_{17}ON_3$ = Formel IV.

Formel III.

NH$_2$

Formel IV.

H_5C_6 OH

NH$_2$

7) ***2-Aminonaphtophenazin*** s. Formel V unten. **2-Amino-N-Methyl-Naphtophenazoniumchlorid** $C_{17}H_{14}N_3Cl$ = Formel VI unten. *B.* Durch Reduction von 2-Nitro-N-Methylnaphtophenazoniumchlorid (S. 704–705) mit $SnCl_2$ + conc. Salzsäure (Kehrmann, Jacob, *B.* **31**, 3096). — Dunkelviolette Nadeln. Leicht löslich in Wasser mit rothvioletter, in Alkohol mit blauvioletter Farbe. Lösung in englischer Schwefelsäure violett, auf Wasserzusatz grünlichgelb, dann rothviolett. — $(C_{17}H_{14}N_3Cl)_2.PtCl_4$ und $C_{17}H_{14}N_3Cl.AuCl_3$: fein krystallinische, schmutzig violettrothe, in Wasser fast unlösliche Niederschläge.

Formel V.

·NH$_2$

Formel VI.

CH_3 Cl ·NH$_2$

2-Acetamino-Methylnaphtophenazoniumchlorid $C_{19}H_{16}ON_3Cl = C_{17}H_{13}ClN_3(CO.CH_3)$. Rothgelbe goldglänzende Blättchen, in Wasser und Alkohol mit rothgelber Farbe löslich (K., J., *B.* **31**, 3097). — $(C_{19}H_{16}ON_3Cl)_2PtCl_4$. Rothgelbe Kryställchen. Unlöslich in Wasser.

2-Amino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumchlorid: s. Isorosindulinchlorid Nr. 5, *Hptw. Bd. IV, S. 1201 und Spl. Bd. IV, S. 855.*

Cl C_6H_5 ·NH$_2$

3-Amino-N-Phenyl-Isonaphtophenazoniumchlorid: Formel I unten, s. Isorosindulin [illegible] Nr. 4, Syst. Bd. IV, S. 1202.

Formel I. Cl C_6H_5 N N NH_2

Formel II. Ac C_6H_5 N N $N(CH_3)_2$

3-Dimethylamino-N-Phenyl-Isonaphtophenazoniumsalze: Formel II oben, s. [illegible] Bd. IV, S. [illegible] Z. 36— [illegible] und [illegible] Bd. IV, S. [illegible].

3-Dimethylamino-N-Phenyl-Isonaphtophenazonium-[illegible]-sulfonsäureanhydrid $C_{24}H_{21}O_3N_3S$ = [illegible] Einwirkung von Dimethylamin auf N-Phenyl-[illegible] Anhydrid (S. [illegible]) [illegible] Alkohol und Verdunstenlassen [illegible] (Kehrmann, Locher, [illegible]). — [illegible] Nadeln [illegible]. Unlöslich in Wasser, [illegible] in [illegible] Alkohol und Essigsäure mit [illegible] in [illegible] Schwefelsäure mit schmutzig grüner Farbe, die auf Wasserzusatz [illegible] grün und dann [illegible] wird.

O C_6H_5 N N $N(CH_3)_2$ O_2S

3-Anilino-N-Phenyl-isonaphtophenazoniumchlorid: Formel III unten, s. 3-Phenylamino-Phenylisonaphtophenazoniumchlorid, Syst. Bd. IV, S. 1202.

Formel III. Cl C_6H_5 N N $NH\cdot C_6H_5$

Formel IV. H_5C_6 O N N NH CO OH

Anhydrid des 3-m-Carboxy-p-oxyanilino-N-Phenyl-isonaphtophenazoniumhydroxyds $C_{29}H_{19}O_3N_3$ = Formel IV oben. B. Aus 3-Chlor-N-Phenylisonaphtophenazoniumchlorid (S. [illegible]), 5-Aminosalicylsäure (Syst. Bd. II, S. [illegible]) und Natriumacetat in Alkohol ([illegible], B. 34, [illegible]). — Wird aus Eisessig durch Alkohol krystallinisch gefällt. — Liefert mit Salzsäure in alkoholischer Suspension das [illegible] Salz als grünschimmernde Nadeln. — Mit schwach rauchender Schwefelsäure entsteht eine wasserlösliche blaue [illegible], die [illegible] blau [illegible] grün färbt.

3-Acetamino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumchlorid $C_{24}H_{18}ON_3Cl$ = [illegible] Nadeln. Die ziegelrothe alkoholische Lösung fluorescirt gelb. Lösung in [illegible] Schwefelsäure schmutzig [illegible], auf Zusatz von Wasser ziegelroth (K., Vanzetti, [illegible] 33 [illegible]). — Entsprechendes Nitrat $C_{24}H_{18}ON_3\cdot NO_3$. Rothe Nädelchen. Fast [illegible] in Wasser.

N N C_6H_5 Cl $NH\cdot CO\cdot CH_3$

3-Amino[illegible]naphtophenazon, Anhydrid des 9-Oxy-3-Amino-N-Phenylisonaphtophenazoniumhydroxyds [illegible] = [illegible] entsteht durch [illegible]-stdg. Kochen des [illegible]-N-Phenyl-isonaphtophenazonium[illegible] (Syst. Bd. IV, S. [illegible]) mit verdünnter Schwefelsäure (Kehrmann, [illegible] 32 [illegible]). — Bläulichgrüne Nadeln. In viel Wasser mit [illegible] Farbe löslich. Lösung in englischer Schwefelsäure [illegible], auf Wasserzusatz gelb, dann [illegible]. — [illegible] Nadeln mit violettem Metallglanz. Ziemlich leicht löslich in Wasser mit [illegible] Farbe.

C_6H_5 N N NH_2 O

3-Dimethylaminonaphtoprasindon $C_{24}H_{19}ON_3 = O.C_{10}H_5<{N(C_6H_5) \atop N}>C_6H_3.N(CH_3)_2$. *B.* Das Sulfat (s. u.) entsteht durch 3—4-stdg. Erwärmen des 9-Acetamino-3-Dimethylamino-N-Phenyl-Isonaphtophenazoniumchlorids (Spl. zu Bd. IV, S. 1296—1298) mit verdünnter Schwefelsäure; durch Kochen mit Wasser dissociirt es sich (K., Ax., *B.* 32, 937). — Hellgrüne Nädelchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol mit grüner Farbe. Lösung in englischer Schwefelsäure olivengrün, nach Wasserzusatz blaugrün. — Sulfat. Dunkelgrünblaue kupferglänzende Nadeln. Löslich in kaltem Wasser mit blaugrüner Farbe.

8) ***7-Aminonaphtophenazin*** s. Formel I. **7-Amino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumchlorid, Isorosindulinchlorid Nr. 9** $C_{22}H_{16}N_3Cl$ = Formel II. Zur Constitution vgl.: KEHRMANN, STEINER, *B.* 33, 3280. *B.* Durch Reduction des in Alkohol leicht löslichen Nitro-Phenylnaphtophenazoniumnitrats (s. bei Phenylnaphtophenazoniumnitrat, S. 705, Z. 16—20 v. o.) mit $SnCl_2$ + HCl und Verdunstenlassen der alkoholischen Lösung der Leukoverbindung an der Luft (K., FILATOFF, *B.* 32, 2631). — Violett metallisch glänzende Prismen aus Alkohol. Leicht löslich in Wasser mit violettstichig dunkelblauer, in Alkohol mit blaugrüner Farbe. — $(C_{22}H_{16}N_3Cl)_2PtCl_4$. Dunkelblauer krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser. — Entsprechendes Dichromat $(C_{22}H_{16}N_3)_2Cr_2O_7$. Grüner krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser.

Formel I. Formel II.

8-Amino-N-Phenyl-Isonaphtophenazoniumbromid, Isorosindulinbromid Nr. 12 $C_{22}H_{16}N_3Br$ = *B.* Durch Reduction des bei der Nitrirung des Phenylisonaphtophenazoniumnitrats entstehenden Gemisches von 6- und 8-Nitro-Phenylisonaphtophenazoniumnitrat (S. 705) mit $SnCl_2$ + HCl in Alkohol, Ueberführen des erhaltenen Gemenges von Rosindulinen in die Bromide, Lösen der Bromide in wenig heissem Wasser und Fällen mit kalt gesättigter Bromnatriumlösung (K., ST., *B.* 33, 3278). — Stahlglänzende, fast schwarze Prismen. Gut löslich in siedendem Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung ist schmutzigblaugrün, die alkoholische Lösung dunkelgrün gefärbt. — Entsprechendes Dichromat $(C_{22}H_{16}N_3)_2Cr_2O_7$. Dunkelgrüne mikrokrystallinische Körner. Fast unlöslich in Wasser.

7-Acetamino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumchlorid $C_{24}H_{18}ON_3Cl = CH_3.CO.NH.C_{10}H_5<{N \atop N(C_6H_5)(Cl)}>C_6H_4$. *B.* Neben viel 8-Acetamino-Phenylisonaphtophenazoniumchlorid (s. u.), durch Suspension von 5 g 5-Acetaminonaphtochinon(1,2) (Spl. Bd. III, S. 282) in 50 ccm Alkohol, Zufügen von 1,1 Mol.-Gew. Phenyl-o-phenylendiamin-Chlorhydrat (S. 362) + 2 Tropfen verdünnter Salzsäure und 1-stdg. Schütteln unter Kühlen mit Wasser (KEHRMANN, DENK, *B.* 33, 3299). — Liefert durch Verseifung Isorosindulin Nr. 9 (vgl. oben). Mit alkoholischer Natronlauge entsteht 7-Acetaminorosindon (S. 870).

8-Acetamino-N-Phenyl-Isonaphtophenazoniumchlorid $C_{24}H_{18}ON_3Cl = CH_3.CO.NH.C_{10}H_5<{N(C_6H_5)Cl \atop N}>C_6H_4$. *B.* Durch 12-stdg. Einwirkung von kaltem Acetanhydrid auf 8-Amino-Phenylisonaphtophenazoniumchlorid (vgl. oben) (K., STEINER, *B.* 33, 3278). Aus 5-Acetaminonaphtochinon(1,2) und Phenyl-o-phenylendiamin-Chlorhydrat in Alkohol + etwas Salzsäure, neben kleinen Mengen 7-Acetamino-Phenylnaphtophenazoniumchlorid (s. o.) (K., D., *B.* 33, 3299). — Dicke rothbraune Prismen oder durchsichtige dunkelrothe Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit orangerother Farbe. — $(C_{24}H_{18}ON_3)_2PtCl_6$. Dunkelrothe körnige Krystalle. Ziemlich löslich in Wasser.

7-Aminorosindon $C_{22}H_{15}ON_3$ = *B.* Durch mehrstündiges Erwärmen äquimolekularer Mengen 5-Amino-2-Oxynaphtochinon (Spl. Bd. III, S. 278) und Phenyl-o-phenylendiamin (S. 362) in der zehnfachen Menge 80%iger Essigsäure (KEHRMANN, STEINER, *B.* 33, 3283). Die Acetylverbindung (S. 870) entsteht durch Einwirkung kalter alkoholischer Natronlauge auf 7-Acetamino-Phenylnaphtophenazoniumchlorid (s. o.) (K., ST.). — Bronceglänzende Blättchen (aus viel Alkohol). Schmelzp.: 253°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol mit violetter Farbe.

7-Acetaminorosindon $C_{24}H_{17}O_2N_3$ = $(CH_3.CO.NH.C_{16}H_8ON_2.C_6H_5)$. Goldglänzende Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 290°. Unlöslich in Wasser, löslich in Eisessig und Alkohol mit gelblich-fuchsinrother Farbe. Die alkoholische Lösung fluorescirt [illegible] (K., [illegible], B. 33, [illegible]).

b) **9-Aminonaphtophenazin:**
B. Durch Verseifen der Acetylverbindung (s. u.) mit Schwefelsäure (Kehrmann, Messinger, B. 31, 2425). — Orangefarbene goldglänzende Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp. 217°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol und Aether mit gelber Farbe. Englische Schwefelsäure löst mit blutrother, nach Wasserzusatz hellgelber Farbe.

9-Acetaminonaphtophenazin $C_{18}H_{13}ON_3$ = $N_2C_{16}H_9.NH.CO.CH_3$. B. Aus 5-Acetaminonaphtochinon(1,2) und salzsaurem o-Phenylendiamin in Alkohol bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure (K., M., B. 31, 2425). — Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 254°. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Benzol und Eisessig. Die alkoholische Lösung fluorescirt blaugrün. Englische Schwefelsäure löst mit blutrother, nach Wasserzusatz hellgelber Farbe.

8-Amino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumbromid, Isorosindulinbromid Nr. 13 $C_{22}H_{16}N_3Br$ =
B. Durch Erwärmen seiner Acetylverbindung (vgl. unten) mit 50%iger Schwefelsäure, Neutralisiren der verdünnten Lösung mit Soda und Aussalzen mit Bromnatrium (Kehrmann, Silberstein, B. 33, 3307). — Dunkelgraugrüne Nädelchen. Leicht löslich in Wasser mit braunrother, in Alkohol mit dunkelgrüner Farbe. Oxydirt sich in Lösung, besonders bei Gegenwart von etwas Ammoniak, unter Bildung von 8-Aminorosindon (vgl. unten dessen Acetylderivat).

7-Amino-N-Phenyl-Isonaphtophenazoniumchlorid $C_{22}H_{16}N_3Cl$ =
B. Durch Erwärmen der Acetylverbindung (s. u.) mit verdünnter Salzsäure, bis die Flüssigkeit violett geworden ist (K., Ravinson, B. 32, 929). — Dunkelviolette kupferglänzende Blätter (aus sehr verdünnter Salzsäure). Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe. Lösung in englischer Schwefelsäure braunroth, auf Wasserzusatz orangegelb, dann violett. Durch Entamidiren entsteht Phenylisonaphtophenazoniumchlorid. — $(C_{22}H_{16}N_3Cl)_2PtCl_4$. Violetter metallglänzender Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser.

8-Acetamino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumchlorid $C_{24}H_{18}ON_3Cl$ =
B. Durch Diazotiren des 8-Acetamino-6-Amino-N-Phenylnaphtophenazoniumbromids (Spl. zu Bd. IV, S. 1296—1298) und Eingiessen des Products in eisgekühlten Alkohol (K., S., B. 33, 3306). — Orangerothes Pulver. Leicht löslich in heissem Wasser mit orangerother Farbe. — Entsprechendes Nitrat. Mikroskopische rothe Nädelchen. Unlöslich in verdünnter Salpetersäure. Die orangerothe alkoholische Lösung fluorescirt schwach gelb.

7-Acetamino-N-Phenyl-Isonaphtophenazoniumchlorid $C_{24}H_{18}ON_3Cl$ =
B. Aus salzsaurem Phenyl-o-phenylendiamin und 6-Acetaminonaphtochinon(1,2) in Alkohol (K., R., B. 32, 928). — Orangegelbe, grünmetallisch glänzende Krystallkörner (aus Wasser + verdünnter Salzsäure). Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol mit orangerother Farbe und gelber Fluorescenz. Lösung in englischer Schwefelsäure fuchsinroth, nach Wasserzusatz gelbroth. Wird von Aminen leicht in Stellung 3 substituirt. — $(C_{24}H_{18}ON_3Cl)_2PtCl_4$. Ziegelrothes krystallinisches Pulver. $(C_{24}H_{18}ON_3)_2Cr_2O_7$. Flimmernde braunrothe Blättchen.

Anhydro-6-Oxy-8-Acetamino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumhydroxyd, 8-Acetaminorosindon $C_{24}H_{17}O_2N_3$ =
B. Durch 2—3stdg. Erhitzen von 0.2 g 8-Acetamino-6-Anilino-N-Phenylnaphtophenazonium-

chlorid (Spl. zu Bd. IV, S. 1296—1298) mit 10 ccm 10%iger Schwefelsäure auf 175° bis 180°, Neutralisiren mit Ammoniumcarbonat und Kochen des Products mit Acetanhydrid (Kehrmann, Silberstein, *B.* 33, 3303). — Ziegelrothe metallgrünglänzende Nadeln aus Acetanhydrid. Verändert sich bei 310° noch nicht. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, gut löslich in Eisessig und Nitrobenzol mit gelblichrother Farbe und starker rother bis grüngelber Fluorescenz. Liefert mit Dimethylsulfat in heissem Nitrobenzol methylschwefelsaures 6-Methoxy-8-Acetamino-Phenylnaphtophenazonium (s. u.).

6-Methoxy-8-Acetamino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumsalze:
— Chlorplatinat $(C_{25}H_{20}O_2N_3Cl)_2PtCl_4$. Orangegelber flockiger Niederschlag (K., S., *B.* 33, 3305).
— Methylschwefelsaures Salz $C_{26}H_{23}O_6N_3S$ $= (CH_3.CO.NH)(CH_3.O)C_{10}H_4<^{N}_{N(C_6H_5)(SO_4.CH_3)}>C_6H_4$. *B.* Aus 8-Acetaminorosindon (s. o.) und Dimethylsulfat (Hptw. Bd. I, S. 381) in Nitrobenzol bei 150° (K., S., *B.* 33, 3304). Orangefarbenes Krystallpulver. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser und Alkohol mit goldgelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz. Zersetzt sich bei längerem Kochen der wässerigen Lösung, sowie rasch in Gegenwart von Natronlauge unter Bildung von 8-Acetaminorosindon.

10) ***9-Amino-Naphtophenazin:***
B. Durch Lösen der Acetylverbindung (s. u.) in conc. Schwefelsäure und Zutropfen von Wasser, bis die erwärmte Flüssigkeit gelb geworden ist (Kehrmann, Wolff, *B.* 33, 1542). — Rothbraune Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 232°. Unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung ist gelbroth, die Benzollösung fluorescirt grünlich. Lösung in conc. Schwefelsäure blutroth, nach Wasserzusatz citronengelb. Die einsäurigen Salze sind olivengrün gefärbt.

9-Acetaminonaphtophenazin $C_{18}H_{13}ON_3 = CH_3.CO.NH.C_{10}H_5<^{N}_{N}>C_6H_4$. *B.* Durch Einwirkung von o-Phenylendiaminchlorhydrat auf die Suspension von fein gepulvertem 7-Acetaminonaphtochinon(1,2) (Spl. Bd. III, S. 283) in wenig Alkohol (K., W., *B.* 33, 1541). — Gelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 288°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Essigsäure und Benzol mit gelber Farbe. Die alkoholische Lösung fluorescirt schwach grünlich. Lösung in conc. Schwefelsäure braunroth, nach Wasserzusatz orangeroth.

9-Amino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumbromid, Isorosindulinbromid Nr. 11 $C_{22}H_{16}N_3Br$ = *B.* Durch Verseifen der Acetylverbindung (s. u.) mittels Schwefelsäure (Kehrmann, Wolff, *B.* 33, 1547). — Fast schwarze Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit blaugrüner Farbe. Lösung in conc. Schwefelsäure schmutzigfuchsinroth, beim Verdünnen mit Wasser orange-, dann citronengelb, beim Neutralisiren grünblau. — Entsprechendes Dichromat $(C_{22}H_{16}N_3)_2Cr_2O_7$. Dunkelgrüner krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser.

6-Amino-N-Phenyl-Isonaphtophenazoniumbromid, Isorosindulinbromid Nr. 10 $C_{22}H_{16}N_3Br$ = *B.* Durch Zutropfen von Wasser zur Lösung der Acetylverbindung (S. 872) in conc. Schwefelsäure und Erwärmen, bis die Flüssigkeit gelb geworden ist (K., W., *B.* 33, 1546). Durch Reduction des 6-Nitro-Phenylisonaphtophenazoniumnitrats (S. 705) in Alkohol mit Sn + HCl und Oxydation des Zinndoppelsalzes der Leukoverbindung mit $FeCl_3$ in Alkohol (K., Steiner, *B.* 33, 3277). — Schwarzgrüne Prismen bezw. dunkelgrüne Körner. Leicht löslich in Wasser mit gelbgrüner, in Alkohol mit reingrüner Farbe. Lösung in conc. Schwefelsäure braunroth, auf Wasserzusatz goldgelb, dann gelbgrün. — Entsprechendes Dichromat $(C_{22}H_{16}N_3)_2Cr_2O_7$. Dunkelgrüner krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser.

9-Acetamino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumbromid $C_{24}H_{18}ON_3Br$ = *B.* Neben viel 6-Acetamino-Phenylisonaphtophenazoniumchlorid (S. 872), durch Condensation

[illegible]

Formel I

Formel II

[illegible]

10-Amino-Naphthophenazin [illegible]

Formel III

Formel IV

[illegible] B. 32 [illegible] — Dichromat $C_{32}H_{26}N_{6}Cr_{2}O_{7}$ [illegible] Fast unlöslich in Wasser.

10-Aminooxazon [illegible] = [illegible] mit conc. [illegible] B. 34 [illegible] — [illegible] aus Alkohol. Unlöslich in Wasser, [illegible] in Alkohol, Benzol und Eisessig mit [illegible] Farbe. Lösung in conc. Schwefelsäure [illegible] rot.

10-Acetaminooxazon [illegible] = $CH_{3}\cdot CO\cdot NH$ [illegible] 3 g Phenyl-o-phenylendiamin-Chlorhydrat (S. 36) und 1,4 g Natrium [illegible]

acetat in 80 ccm 80%iger Essigsäure (K., M., *B.* **34**, 1228). Durch Einwirkung von Luft auf eine alkalische Lösung der Acetylverbindung des 10-Amino-N-Phenylnaphtophenazoniumchlorids (S. 872) (K., M.). Durch Aufkochen von 10 Aminorosindon (S. 872) mit Essigsäureanhydrid (K., M.). — Messingglänzende rothbraune Blättchen (aus Alkohol und Benzol). Sublimirt gegen 300°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Benzol mit gelblichrother Farbe und gelber Fluorescenz. — Aus der in dicker Schicht purpurfarbenen, in dünner Schicht grünlichbraunen Lösung in conc. Schwefelsäure fällt Wasser das **Sulfat** als granatrothen krystallinischen Niederschlag.

12) ***Lineares Amino-Naphtophenazin*** (·N·, ·N·, ·NH_2). **Lin. Anilinonaphtophenazin** $C_{22}H_{15}N_3$ = $C_6H_5.NH.C_{16}H_9N_2$. *B.* Beim Erhitzen von lin. Naphtophenazin (S. 713) und überschüssigem Anilin in Eisessiglösung (HINSBERG, *A.* **319**, 263). — Blauschwarzes Krystallpulver (aus Alkohol). Schmilzt bei etwa 155°, sintert bereits bei 129°. Mässig löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, löslich in Eisessig und H_2SO_4 mit gelbbrauner Farbe. — Giebt mit HCl ein in Wasser schwer lösliches, braunes, krystallisirtes **Chlorhydrat**.

13) Derivat eines ***Aminonaphtophenazins*** unbekannter Stellung. **x-Aminorosindon** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1207, Z. 4 v. u.*

14) ***2-o-Chinolylbenzimidazol:*** $C_6H_4<{N \atop NH}>C\cdot$ (N) *B.* Durch Erwärmen von 2-o-Aminophenylbenzimidazol (S. 889) mit Glycerin, Nitrobenzol und conc. Schwefelsäure (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1490; MIKLASZEWSKI, v. N., *B.* **34**, 2971). — Bräunlichgelbe Nadeln oder Säulchen mit 1 Mol. H_2O (aus Alkohol), das bei 105° entweicht. Schmelzp.: 124°. Unlöslich in Ligroïn, Wasser und Alkalien, sehr wenig löslich in Aether, sonst leicht löslich. — $C_{16}H_{11}N_3.2HCl$. Nadeln. Erweicht gegen 248°, schmilzt bei 260°. — **Nitrat**. Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser. — **Sulfat** $C_{16}H_{11}N_3.H_2SO_4$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 287°.

15) ***2-m*** (oder ***ana***)***-Chinolylbenzimidazol:*** (·NH, ·N, C·, N) oder (·NH, ·N, C·, N) *B.* Analog der o-Verbindung (s. o.) (MIKLASZEWSKI, v. NIEMENTOWSKI, *B.* **34**, 2972). — Nadeln mit $1H_2O$, das bei 100—105° entweicht. Schmilzt wasserfrei bei 135—136°. Schwer löslich in Aether, sonst leicht löslich in organischen Mitteln. — $C_{16}H_{11}N_3.2HCl$. Nadeln. Erweicht bei 229°, schmilzt bei 236°. — $C_{16}H_{11}N_3.2HNO_3$. Braune Nadeln. Schmelzp.: 196° (unter Zersetzung).

16) ***2-p-Chinolylbenzimidazol:*** (·NH, ·N, C·, N) *B.* Analog der o-Verbindung (s. o.) (MIKLASZEWSKI, v. NIEMENTOWSKI, *B.* **34**, 2973). — Nadeln mit $1H_2O$ aus Alkohol. Dunkelgelbe Blättchen aus Benzol, die bei 218° schmelzen. Sehr wenig löslich in Benzol und Aether, sonst leicht löslich in organischen Mitteln. — $C_{16}H_{11}N_3.2HCl$. Bräunliche Blättchen. Schmelzp.: 180—181°. — $C_{16}H_{11}N_3.2HNO_3$. Schmelzp.: 223—224° (unter Zersetzung).

****Aminophenonaphtoxazim*** bezw. ***Aminonaphtophenoxazim*** (*S. 1208, Z. 4 v. u. bis 1209*) $C_{16}H_{11}ON_3$ = s. Formel I unten. ***N^{Bz}-Dimethylderivat, Nilblau, „Methylnilblau"**.

Formel I. (N, O, NH, NH_2) bezw. (N, O, NH_2, NH)

Formel II. (N, O, NH, $N(CH_3)_2$) + H_2O

Dimethylaminophenonaphtoxazim (*S. 1208—1209*) $C_{18}H_{15}ON_3 + H_2O$ = Formel II oben. *B.* Aus m-Dimethylaminophenol (Spl. Bd. II, S. 894) und α-Naphto-

[illegible] Spl. Bd. III, S. 273. Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 74391; III, [illegible] — [illegible] vgl. B. A. u. S. F., D.R.P. [illegible]; III, [illegible] — [illegible] vgl. B. A. u. S. F., D.R.P. 71147, 74[illegible]; III, [illegible].

[illegible] Farbstoffe, welche aus [illegible] — Einwirkungsproduct von [illegible] auf β-Naphtol — durch Behandlung mit Aminen und nachfolgende Oxy[illegible] [illegible] vgl. Cassella & Co., D.R.P. [illegible], Frdl. III, 373; vgl. auch Bayer [illegible] D.R.P. [illegible], Frdl. III, 376.

*N[illegible]-Dimethyl-N[illegible]-Phenylderivat [illegible] = $C_6H_5 \cdot N \cdot C_{10}H_5$ [illegible] C_6H_3 [illegible]

[illegible] Mentonabkommen [illegible] Anilin auf 100° (N., B.). Cassella [illegible] D.R.P. [illegible], Frdl. III, 376.

N[illegible]-Dimethyl-N[illegible]-p-Tolylderivat [illegible] = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C_{10}H_5$ [illegible]

[illegible] B. Aus dem Chlorhydrat [illegible] durch alkoholisches Ammoniak (Grimm, [illegible] 24, [illegible]). — Bronzirende Nädelchen. Schmelzp.: 187°. Unlöslich in W[illegible] schwer löslich in kaltem Alkohol. — Chlorhydrat [illegible]Cl. B. Aus p-[illegible] [illegible] (Spl. Bd. II, S. [illegible]) und 4-Nitroso-3-Dimethylaminophenol (Spl. [illegible]) [illegible] in [illegible] Eisessig oder aus Mentonabkommen (Hptw. Bd. III, S. 530) durch p-T[illegible] in siedendem Alkohol. Krystalle aus Aceton. Löslich in Eisessig und Alkohol, [illegible] in Wasser. Die blaue alkoholische Lösung wird beim Verdünnen roth.

N[illegible]-Diäthyl-N[illegible]-p-Tolylderivat [illegible] = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot C_{10}H_5$ [illegible]

[illegible] B. Aus dem Chlorid (s. u.) durch alkoholisches Ammoniak (G., R., J. [illegible] 24, [illegible]). — Grünschillernde Nädelchen. Schmelzp.: [illegible]. Unlöslich in Wa[illegible] Alkohol [illegible]. — Chlorhydrat [illegible]Cl. B. Aus p-Tolyl-α-Na[illegible] [illegible] (Spl. Bd. II, S. [illegible]) und 4-Nitroso-3-Diäthylaminophenol (Hptw. Bd. II, S. [illegible]) [illegible] Alkohol oder aus Diäthylnaphtophenoxazoniumchlorid — gewonnen aus [illegible] [illegible] und β-Naphtol — und p-Toluidin in siedendem Alkohol. Krystal[illegible] Alkohol. Etwas löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Die blaue alkoh[illegible] Lösung wird beim Verdünnen weinroth.

*Verbindungen $C_{16}H_{11}O_2N_3$ (S. 1209). b) 2,5-Diamino-phenonaphtoxazon:
B. Durch Reduction von 2-Nitro-5-Aminophenonaphtoxazon (S. 714) mit $SnCl_2$ + HCl in Alkohol und Oxydation der entstandenen Leukoverbindung in alkalischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft (Kehrmann, Barche, B. 33, 3070). — Dunkelviolette, kupferglänzende Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 360°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol mit blauvioletter Farbe.

Diacetylderivat $C_{20}H_{15}O_4N_3$ = $C_{16}H_7(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2O_2N$? Ziegelrothe Nadeln aus Eisessig. Unlöslich in Wasser. Lösung in Alkohol und E[illegible] gelblichroth (K., B., B. 33, 3070).

Diamino-Naphtophenazthioniumanhydrid $C_{16}H_{11}N_3S$ = Formel I. 2,3-Dianilino-β-Naphtophenazthioniumanhydrid $C_{28}H_{19}N_3S$ = Formel II. B. Entsteht als Chlorid aus 3-Anilino-β-Naphtophenazthioniumanhydrid (S. 715) beim Erhitzen mit Alkohol und Anilinchlorhydrat (Kehrmann, Misslin, A. 322, 49). — Rothbr[illegible] messingglänzende Nadeln (aus Alkohol + Benzol). Schmelzp.: 229°. Unlöslich in W[illegible] löslich in heissen verdünnten Mineralsäuren mit blauer Farbe. Die Lösungen in Alk[illegible] und Benzol sind fuchsinroth und fluoresciren nicht. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig grünblauer Farbe, die auf Zusatz von Wasser in rein Blau übergeht.

Formel I.

Formel II.

3. *Basen $C_{17}H_{14}N_4$ (S. 1209—1210).

1) *2-Methyl-6-Amino-Naphtophenazin, Eurhodin:* (S. 1209) bezw. desmotrope Formen. Phenyleurhodin

$C_{23}H_{17}N_4 = CH_3.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}>C_{10}H_5.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von salzsaurem Eurhodin (Hptw. Bd. IV, S. 1209) oder von Methyl-α-Naphteurhodol (Hptw. Bd. IV, S. 1068) mit Anilin und dessen Chlorhydrat auf 150—160° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 66361; *Frdl.* III, 352). — Schmelzp.: 280°.

Anhydro-2-Methyl-6-Amino-N-Methyl-Naphtophenazoniumhydroxyd, Meso-Methyleurhodin, β-Methyleurhodin $C_{18}H_{15}N_3$ = B. Der aus Diazobenzolsulfonsäure und Monomethyl-p-Toluidin (oder Dimethyl-p-Toluidin) entstehende Azofarbstoff wird mit α-Naphtylaminchlorhydrat in Phenol erhitzt (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 77226, 78222; *Frdl.* IV, 383, 387). Durch Condensation von 2-Oxynaphtochinonimid (Hptw. Bd. III, S. 382) mit 3-Amino-4-Methylaminotoluol (S. 405) (B. A.- u. S., D.R.P. 79540; *Frdl.* IV, 389). Durch Erhitzen von α-Naphtylamin + α-Naphtylaminchlorhydrat mit 3-Nitro-Methyl-p-toluidin (Spl. Bd. II, S. 264) und Chlorzink (B. A.- u. S., D.R.P. 79960; *Frdl.* IV, 390). Durch gemeinschaftliche Oxydation von α-Naphtylamin mit 3-Amino-4-Methylaminotoluol (BAYER & Co., D.R.P. 88365; *Frdl.* IV, 395). — **Chlorhydrat.** Rothes krystallinisches Pulver. Sehr leicht löslich in warmem Wasser.

α,β-Dimethyleurhodin $C_{19}H_{17}N_3$ = *B.* Durch Erhitzen von salzsaurem Methyl-α-naphtylamin (Spl. Bd. II, S. 331) mit der Aminoazoverbindung des p-Toluidins (Hptw. Bd. IV, S. 1378, Z. 26 v. o.) in Phenol erhält man α-Methyleurhodin, welches mit CH_3J + Holzgeist in die Dimethylverbindung übergeht (B. A.- u. S., D.R.P. 77226; *Frdl.* IV, 383). Durch Erhitzen von salzsaurem Methyl-α-naphtylamin mit einer Aminoazoverbindung des Monomethyltoluidins (B. A.- u. S., D.R.P. 78222; *Frdl.* IV, 387). Durch Methylirung des Eurhodins $C_{17}H_{13}N_3$ (B. A.- u. S., D.R.P. 79539; *Frdl.* IV, 387). Durch Erhitzen von Methyl-α-naphtylamin mit 3-Nitro-Methyl-p-toluidin in Gegenwart von Salzsäure und Chlorzink (B. A.- u. S., D.R.P. 79960; *Frdl.* IV, 390). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 175°. Löslich in verdünnten Säuren. Färbt tannirte Baumwolle und Seide orangeroth.

Ueber fernere **Alkylderivate des Eurhodins** s. auch B. A.- u. S., D.R.P. 79972; *Frdl.* IV, 391.

β-Methyl-α-Phenyleurhodin $C_{24}H_{19}N_3 = C_6H_5.N:C_{10}H_5<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(CH_3)}>C_6H_3.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Phenyleurhodin (S. 874—875) mit CH_3J und Holzgeist auf 160—170° (B. A.- u. S., D.R.P. 66361; *Frdl.* III, 352). Aus 2-Oxynaphtochinon(1,4)-Anil (Spl. Bd. III, S. 282) und 3-Amino-4-Methylaminotoluol (B. A.- u. S., D.R.P. 71665; *Frdl.* III, 354). — Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 208—209°. — Ueber Sulfonsäuren dieses Indulins vgl. B. A.- u. S., D.R.P. 66361, 71665, 75017; *Frdl.* III, 352, 354, 356; BAYER & Co., D.R.P. 86109; *Frdl.* IV, 393. Ueber Analoga desselben s. B. A.- u. S., D.R.P. 79972; *Frdl.* IV, 391.

2) ***Aminonaphtotolazin** (*S. 1209—1210*). *Die unter dieser Nummer im Hauptwerk aufgeführten Derivate können ihrer Bildung nach sowohl Abkömmlinge des 2-Methyl-6-Amino-Naphtophenazins* (s. o. sub Nr. 1) *wie auch des 3-Methyl-6-Amino-Naphtophenazins (vgl. unten sub Nr. 3) sein.*

3) ***3-Methyl-6-Amino-Naphtophenazin:*** (*S. 1210*). ***Trimethylphenylrosindulin** $C_{31}H_{25}N_3 = CH_3.C_6H_4.N:C_{10}H_5<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(C_6H_4.CH_3)}>C_6H_3.CH_3$ (*S. 1210*). {*B.* Aus *Nitroso*äthyl-α-Naphtylamin, p-Toluidin .... (O. FISCHER, HEPP, *A* 256, 244}; D.R.P. 50822; *Frdl.* II, 210). — Blaustichiger als Phenylrosindulin (S. 866).

4) ***Phenyldihydronaphtotriazin** $C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N.CH.C_6H_5}{N.NH}$ (*S. 1210*). **Chlorphenylderivat** s. *Hptw. Bd. IV, S. 1394.*

Bromphenylderivat s. *Hptw. Bd. IV, S. 1394.*

Nitrophenylderivate s. *Hptw. Bd. IV, S. 1395, 1396.*

Aminophenylderiat s. *Hptw. Bd. IV, S. 1395.*

Sulfophenylderivat s. *Hptw. Bd. IV, S. 1399.*

[illegible]

[illegible]

[illegible] Formel I [illegible] Formel II [illegible]

Formel I

Formel II

NH_2 ... CH_3 ... H_5C_6 OH ... CH_3 ... $NH.C_6H_5$

[illegible] 2-Methyl-3-Chlor-N-Phenylnaphtophenazoniumchlorid [illegible] (O. Fischer, Bauer, B. 34 [illegible]). — [illegible] aus Alkohol. [illegible] — Nitrat $C_{23}H_{17}N_3.NO_3$. [illegible]

Anhydro-2-Methyl-3-p-Toluidino-N-Phenylnaphtophenazoniumhydroxyd, 2-Methyl-3-p-Tolylisorosindulin $C_{30}H_{23}N_3$ = [illegible]. B. Aus 2-Methyl-3-Chlor-N-Phenylnaphtophenazoniumchlorid und p-Toluidin in Alkohol (O. F., B., B. 34, 944). — Dunkelblaue Krystalle (aus 70%igem Alkohol). Schmelzp. 225—226°. Lösung in conc. Schwefelsäure grünlich blau. — Nitrat. Bronzeglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol).

2-Methyl-3-β-Naphtylamino-N-Phenylnaphtophenazoniumhydroxyd $C_{33}H_{25}ON_3 = C_{10}H_6<^{N}_{N}>C_6H_2(CH_3).NH.C_{10}H_7$ (H_5C_6 OH). B. Aus 2-Methyl-3-Chlor-N-Phenylnaphtophenazoniumchlorid und β-Naphtylamin durch 8-stdg. Kochen in Alkohol (O. F., B. B. 34, 944). — Chlorid $C_{33}H_{24}N_3Cl$. Grauschwarze Tafeln aus Alkohol. Lösung in conc. Schwefelsäure tief blau, nach Zusatz von Wasser rothviolett.

Aminotolunaphtoxazim $C_{17}H_{13}ON_3$ = [illegible]. Dimethylaminotolunaphtoxazim $C_{19}H_{17}ON_3$ = HN: $C_{10}H_5<^{N}_{O}>C_6H_2(CH_3)[N(CH_3)_2]$. B. Aus dem Chlorhydrat durch Fällen der alkoholischen Lösung mit NaOH (Möhlau, Klimmer, Kahl, C. 1902 II, 458). — Orangerothe Nadeln. — Chlorhydrat $C_{19}H_{18}ON_3Cl$. B. Aus 9 g salzsaurem α-Naphtylamin und 11 g salzsaurem 5-Nitroso-2-Dimethylaminokresol(4) in siedender essigsaurer Lösung (M., Kl., Ka.). Grüne Nadeln (aus HCl-haltigem Wasser). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Pyridin mit rothstichig blauer Farbe. In conc. Schwefelsäure mit rother Farbe löslich, die beim Verdünnen gelb wird.

4. *Azodiphenylblau $C_{18}H_{15}N_3 = C_{12}H_{10}(C_6H_5)N_3$ (*S. 1210*). Wird schon bei 15° von Schwefelsäuremonohydrat sulfurirt (Höchster Farbw., D.R.P. 54617; *Frdl.* II, 199).

4a. Triamino-Phenylfluoren $C_{19}H_{17}N_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH<$ ($\cdot NH_2$, $\cdot NH_2$)

Hexamethyltriamino-Phenylfluoren $C_{25}H_{29}N_3 = (CH_3)_2N.C_6H_4.CH<^{C_6H_3.N(CH_3)_2}_{C_6H_3.N(CH_3)_2}$. B. Man löst 19,4 g 2-Amino-Hexamethyl-4,4',4''-triaminotriphenylmethan (Spl. zu Bd. IV, S. 1000) in einer Mischung von 50 ccm conc. Schwefelsäure und 50 ccm Wasser, setzt zu der auf 0° abgekühlten Flüssigkeit eine Lösung von 3,45 g $NaNO_2$ in 50 ccm conc. Schwefelsäure hinzu, lässt ½ Stunde stehen, erhitzt auf dem Wasserbade bis zur völligen Beendigung der Diazozersetzung, verdünnt mit Wasser und macht mit Natronlauge stark alkalisch. Während des Neutralisirens versetzt man die Flüssigkeit mit einigen Ccm. [illegible] Aether, damit der Niederschlag krystallinisch ausfällt. Man entfernt das [illegible] Hexamethyltriaminotriphenylmethan, indem man den Nieder-

schlag in 100 ccm Alkohol unter Zusatz von 15 ccm conc. Salzsäure löst und zur siedenden Lösung siedende alkoholische Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction hinzusetzt, wobei das Fluorenderivat ausfällt (Ausbeute: 30—35 %) (HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] **25**, 753). — Weisse Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 214°. Sehr wenig löslich in Alkohol, schwer in kaltem, ziemlich löslich in siedendem Benzol. Giebt mit Chloranil in alkoholischer Lösung eine grünblaue Färbung, die auf Wasserzusatz in Blauviolett übergeht. Liefert bei der Oxydation mittels PbO_2 Fluorenblau.

5. *Basen $C_{21}H_{21}N_3$ (*S. 1210*).

2) ***Dimethyl-Diamino-Dihydro-Phenylacridin*** $C_6H_5.CH<\substack{C_6H_3(CH_3)(NH_2)\\C_6H_3(CH_3)(NH_2)}>NH$. *B.* Aus Tetraaminoditolylphenylmethan (Spl. zu Bd. IV, S. 1295) durch Abspaltung von NH_3 beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160° (OEHLER, D.R.P. 43714; *Frdl.* II, 104). — Chlorhydrat. Röthliche Nadeln. Oxydirt sich leicht zu Benzoflavin (S. 878).

O. *Basen $C_nH_{2n-23}N_3$ (*S. 1211—1212*).

Vor 1. Phenylnaphtotriazin $C_{17}H_{11}N_3 = C_{10}H_6<\substack{(\alpha)N:N\\(\beta)N:C.C_6H_5}$. *B.* Neben Anilin, bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Eisessig auf II-Phenyl-III-α-Naphtyl- oder II-α-Naphtyl-III-Phenyl-Formazylbenzol (Spl. zu Bd. IV, S. 1261) (FICHTER, SCHIESS, *B.* **33**, 751). — Gelbgrüne Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 145°.

1. *Basen $C_{18}H_{13}N_3$ (*S. 1211*).

2) ***o-Amino-Chino-a:p-α-Phenylchinolin*** *B.* Durch Reduciren des o-Nitro-Chino-a:p-α-Phenylchinolins mit $SnCl_2$ + HCl (WILLGERODT, NEANDER, *B.* **33**, 2934). — Krusten aus Alkohol. Schmelzp.: 282°. Unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform. — $(C_{18}H_{13}N_3)_2H_2PtCl_6$.

3) ***o-Amino-Chino-p:a-α-Phenylchinolin*** *B.* Durch Reduction von o-Nitro-Chino-p:a-α-Phenylchinolin mit $SnCl_2$ + HCl (WILLGERODT, JABLONSKI, *B.* **33**, 2925). — Grünlichweisse Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 222°. — $(C_{18}H_{13}N_3)_2.3H_2PtCl_6$. Purpurrother krystallinischer Niederschlag.

2. *Basen $C_{19}H_{15}N_3$ (*S. 1211—1212*).

S. 1212, Z. 6 v. o. statt: **„o-Tolyl"** ... *lies:* **„p-Tolyl"** ...

3) ***3,6-Diamino-9-Phenylacridin.*** Ueber Derivate vgl. LEONHARDT & Co., D.R.P. 68908, 70065, 71362; *Frdl.* III, 293—294.

3. *Basen $C_{20}H_{17}N_3$ (*S. 1212*).

2) ***α-Diamino-Methylphenylacridin*** $H_2N.C_6H_3<\substack{N\\C(C_6H_4.NH_2)}>C_6H_3.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von m-Nitranilin mit salzsaurem p-Toluidin in Gegenwart von Eisenchlorid (Höchster Farbw., D.R.P. 65985; *Frdl.* III, 295). Durch Erhitzen von salzsaurem p-Toluidin, p-Toluidin, Eisenchlorür und m-Nitrophenol auf 220° (H. F., D.R.P. 78377; *Frdl.* IV, 1036). Entsteht auch bei Verwendung der Aether des m-Nitrophenols und vieler anderer m-Substitutionsproducte des Nitrobenzols (H. F., D.R.P. 79263, 81048; *Frdl.* IV, 1037, 1040). — Hellgelbe Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 230°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. — $C_{20}H_{17}N_3.HNO_3$. Granatrothe, grünmetallisch glänzende Prismen. Leicht löslich in Wasser.

N-Methylderivat $C_{21}H_{19}N_3 = CH_3.NH.C_6H_3<\substack{N\\C(C_6H_4.NH_2)}>C_6H_3.CH_3$. *B.* Aus m-Nitromonomethylanilin, p-Toluidin, salzsaurem p-Toluidin und Eisenchloriden in Gegenwart von HCl (H. F., D.R.P. 79877; *Frdl.* IV, 1038). — Schmelzp.: 228°.

N-Dimethylderivat $C_{22}H_{21}N_3 = (CH_3)_2N.C_6H_3<{N \atop C(C_6H_4.NH_2)}>C_6H_3.CH_3$. *B.* A… m-Nitrodimethylanilin, p-Toluidin und Eisenchloriden in Gegenwart von HCl (H. F., D.R.P. 79877; *Frdl.* IV, 1038). — Schmelzp.: 230°.

N-Aethylderivat $C_{22}H_{21}N_3 = C_{20}H_{16}N_3.C_2H_5$. *B.* Aus m-Nitromonoäthyl… p-Toluidin und Eisenchloriden in Gegenwart von HCl (H. F., D.R.P. 79877; *Frdl.* IV, 1038). — Schmelzp.: 62°.

N-Diäthylderivat $C_{24}H_{25}N_3 = C_{20}H_{15}N_3(C_2H_5)_2$. *B.* Aus m-Nitrodiäthylanilin, p-Toluidin und Eisenchloriden in Gegenwart von HCl (H. F., D.R.P. 79877; *Frdl.* IV, 1038). — Schmelzp.: 82°.

3a. Basen $C_{21}H_{19}N_3$.

1) ***Diamino-Dimethyl-Phenylacridin, „Tolubenzoflavin"*** (Hauptbestandtheil des Benzoflavins des Handels) $C_6H_5.C<{C_6H_2(CH_3)(NH_2) \atop C_6H_2(CH_3)(NH_2)}>N$. *B.* Bei der Oxydation von Dimethyldiaminodihydrophenylacridin (S. 877) mit $FeCl_3$ (OEHLER, D.R.P. 43714, 45… *Frdl.* I, 156, 167, 168; II, 102, 105). Aus Tetraaminoditolylphenylmethan (Spl. zu Bd. I… S. 1295) durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170° und darauf folgende Oxydation mit … (R. MEYER, GROSS, *B.* **32**, 2356). — Braungelbe Nadeln aus Alkohol oder Aether; sternförmig angeordnete Säulen aus $CHCl_3$. Schmilzt noch nicht bei 300°. Schwer löslich in … und heissem Wasser. Die Lösungen zeigen grüne, auf Zusatz von Säuren verschwindende Fluorescenz. Geht durch Entamidiren in 2,7-Dimethyl-9-Phenylacridin über. Giebt bei der Methylirung phosphinähnliche (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1211) Farbstoffe (Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 79703; *Frdl.* IV, 1044). — $C_{21}H_{19}N_3.2HCl$ (+ H_2O?). Rothbraune Tafeln oder Nadeln. Die alkoholische Lösung fluorescirt grün. — $C_{21}H_{19}N_3.HBr$. Rhombische Pyramiden aus Alkohol; braunrothe Nadeln aus Eisessig. — $C_{21}H_{19}N_3.HJ$. Goldschimmernde braungelbe Nadeln oder langgestreckte Tafeln aus Alkohol. — **Sulfat.** … Säulen.

Ueber **Methylbenzoflavin**, sowie **Amino-** und **Nitro-Benzoflavin** vgl. O., D.R.P. 45294, 45298; *Frdl.* II, 106, 108.

2) ***2-Amino-3,7-Dimethyl-9-p-Aminophenyl-Acridin:*** *B.* Aus 2-Nitro-p-Toluidin oder 4-Nitro-o-Toluidin und p-Toluidin mit Eisenchloriden in Gegenwart von HCl (Höchster Farbw., D.R.P. 79585; *Frdl.* IV, 1037). — Schmelzp.: 212°.

CH_3 · N · C · $C_6H_4.NH_2$

3) ***Amino-Dimethyl-Mesoaminophenyl-Acridin*** von ungewisser Stellung $CH_3.C_6H_3<{N \atop C(C_6H_4.NH_2)}>C_6H_2(CH_3).NH_2$. **N-Methylderivat** $C_{22}H_{21}N_3 = CH_3.C_6H_3<{N \atop C(C_6H_4.NH_2)}>C_6H_2(CH_3).NH.CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-Monomethyl-o-toluidin, p-Toluidin und Eisenchloriden in Gegenwart von HCl (Höchster Farbw., D.R.P. 79877; *Frdl.* IV, 1038). — Schmelzp.: 83°.

N-Dimethylderivat $C_{23}H_{23}N_3 = C_{21}H_{17}N_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-Dimethyl-o-toluidin, p-Toluidin und Eisenchloriden in Gegenwart von HCl (H. F., D.R.P. 79877; *Frdl.* IV, 1038). — Schmelzp.: 70°.

4) ***Amino-Dimethyl-Mesoaminophenyl-Acridin*** von ungewisser Stellung, $CH_3.C_6H_3<{N \atop C(C_6H_4.NH_2)}>C_6H_2(CH_3).NH_2$. **N-Dimethylderivat** $C_{23}H_{23}N_3 = C_{21}H_{17}N_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Nitro-Dimethyl-p-toluidin, p-Toluidin und Eisenchloriden in Gegenwart von HCl (Höchster Farbw., D.R.P. 79877; *Frdl.* IV, 1038). — Schmelzp.: 238°.

5) ***Bis-p-aminobenzal-α,α'-Lutidin*** $NC_5H_3(CH:CH.C_6H_4.NH_2)_2$. *B.* Durch Reduction von Bis-p-nitrobenzal-α,α'-Lutidin mit Sn + HCl (WERNER, *B.* **36**, 1688). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 146°. — $C_{21}H_{19}N_3.HCl.HgCl_2$. **Gelbe Nadeln.** Schwärzt sich bei 220°, schmilzt bei 243°. — $(C_{21}H_{19}N_3.HCl)_2PtCl_4$. Rothbraune Nädelchen (aus stark verdünntem Alkohol). Bräunt sich bei 250°, ist aber bei 275° noch nicht geschmolzen.

Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-23}N_3$.

1. Chinolin-Methenylazoximbenzenylcarbonsäure $C_{18}H_{11}O_3N_3 = NC_9H_6.C<^{N.O}_{N}>C.C_6H_4.CO_2H$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 350.*

2. Säuren $C_{19}H_{15}O_2N_3$.

1) ***o-Amino-Chino-a:p-α-Phenylchinolin-γ-Carbonsäure***
B. Durch Reduction von o-Nitro-Chino-a:p-α-Phenylchinolin-γ-Carbonsäure mit $SnCl_2$ + HCl (WILLGERODT, v. NEANDER, *B.* **33**, 2931). — Bräunliches Pulver aus Alkohol. Schmelzpunkt: 302—303°. Unlöslich in Wasser und Aether. — $(C_{19}H_{15}O_2N_3)_2H_2PtCl_6$.

2) ***o-Amino-Chino-p:a-α-Phenylchinolin-γ-Carbonsäure***
B. Durch Reduction der o-Nitro-Chino-p:a-α-Phenylchinolin-γ-Carbonsäure mit $SnCl_2$ + HCl (WILLGERODT, JABLONSKI, *B.* **33**, 2921). — Gelbe feinkrystallinische Masse. Schmelzp.: 293°. Schwer löslich in Alkohol. — $C_{19}H_{15}O_2N_3 H_2PtCl_6$. Krystallinisches Pulver.

3. 3,6-Diaminoacridyl-o-Benzoësäure $C_{20}H_{15}O_2N_3$ =
B. Durch 8-stdg. Erhitzen von Fluorescein mit wässerigem Ammoniak auf 180—200° (R. MEYER, OPPELT, *B.* **21**, 3376; R. M., *B.* **24**, 1412; Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 73334, 75933; *Frdl.* **III**, 295; **IV**, 1041; R. M., GROSS, *B.* **32**, 2365). — Rothgelbe monokline (MUTHMANN, *B.* **24**, 1414) Tafeln.

Aethylester $C_{22}H_{19}O_2N_3 = N_3C_{19}H_{14}.CO_2.C_2H_5$. Nadeln oder Tafeln (aus 50%igem Alkohol). Schmelzp.: 247—248° (R. M., G., *B.* **32**, 2367). — $C_{22}H_{19}O_2N_3.2HCl$. Rothe Nadeln. Löslich in Alkohol oder Eisessig mit rothgelber Farbe und grüner Fluorescenz. — **Sulfat.** Rothgelbe Nadeln.

P. *Basen $C_nH_{2n-25}N_3$ (*S. 1212—1214*).

1. *Basen $C_{18}H_{11}N_3$ (*S. 1212—1213*).

* ***Verbindungen*** $C_{18}H_{11}ON_3$ (*S. 1212—1213*). a) ***Triphenazinoxazin*** $C_6H_4<^{N}_{O}>C_6H_2<^{N}_{NH}>C_6H_4$ (*S. 1212—1213*). *B.* Aus Bz-1-Oxybenzolazoxindon (S. 234), o-Phenylendiaminchlorhydrat und Natriumacetat in Eisessig (DIEPOLDER, *B.* **35**, 2821).

N-Methyltriphenazinoxazin $C_{19}H_{13}ON_3 = C_6H_4<^{N(CH_3)}_{O}>C_6H_2<^{N}_{N}>C_6H_4$. *B.* Durch Erwärmen von N-Methylphenoxazin-o-Chinon (S. 234) mit o-Phenylendiamin in Alkohol (D., *B.* **32**, 3525). — Orangegelbe Nädelchen (aus Benzol + etwas Alkohol). Schmilzt bei 250° und sublimirt bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung. Die gelbe, hellgrün fluorescirende Lösung in Benzol färbt sich auf Zusatz von Alkohol orangegelb mit gelber Fluorescenz. Die Lösungen in viel Aether oder Ligroïn sind gelb gefärbt und fluoresciren hellgrün. Die blauen Lösungen in conc. Salzsäure oder Schwefelsäure färben sich beim Verdünnen violett. Die violettrothe Lösung in Eisessig färbt sich auf Wasserzusatz mehr blau, dann roth unter Abscheidung rother Flocken.

N-Methyl-Triphenoxazin-N-Phenylazoniumhydroxyd $C_{25}H_{19}O_2N_3 = C_6H_4<^{N(CH_3)}_{O}>C_6H_2<^{N}_{N(C_6H_5)(OH)}>C_6H_4$. *B.* Man erwärmt 5 g N-Methylphenoxazin-o-Chinon (S. 234) und 5 g salzsaures o-Aminodiphenylamin (S. 362) mit 50 ccm Eisessig 2 Stunden und vermischt die tiefviolette Flüssigkeit mit 100 ccm einer sehr verdünnten, 5 g Natriumnitrat enthaltenden Salpetersäure (DIEPOLDER, *B.* **34**, 2272; vgl. D., *B.* **32**, 3526). — Die **freie Base** löst sich in Benzol violettroth mit ziegelrother Fluorescenz. — **Chlorid** $C_{25}H_{18}ON_3Cl$. Bronceglänzende Nädelchen. Löslich in Wasser und Alkohol mit violettblauer Farbe, in letzterem Solvens mit rother Fluorescenz.

Lösung in conc. Mineralsäuren blau, nach Wasserzusatz violett. — $(C_{20}H_{16}ON_3Cl)_2PtCl_4$. Mikroskopische braune Nädelchen. Löslich in viel heissem Wasser mit violettbrauner Farbe. — Nitrat $C_{20}H_{15}ON_3.NO_3 + 2H_2O$. Grünglänzende Nadeln aus 80 Thln. Wasser. Wird bei 100—110° wasserfrei. Wird von $SnCl_2 + HCl$ zur Leukoverbindung des Triphenoxazin-N-Phenylazins (vgl. S. 534) reducirt (vgl. D., B. 35, 1922).

2. *Basen $C_{20}H_{15}N_3$ (*S. 1213*).

1) ***6-Amino-2,3-Diphenylchinoxalin*** $H_2N.C_6H_3\begin{matrix}\cdot N:C.C_6H_5\\ | \\ \cdot N:C.C_6H_5\end{matrix}$ (*S. 1213*). **Azoniumderivate** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1124, Z. 13 u. 19 v. o.*

6-Amino-7-Methoxy-2,3-Diphenylchinoxalin $C_{21}H_{17}ON_3$ = $\begin{matrix}H_2N\cdot \\ CH_3.O\cdot\end{matrix}C_6H_2\begin{matrix}\cdot N:C.C_6H_5\\ | \\ \cdot N:C.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Aus 4,5-Dinitro-o-Anisidin (Spl. Bd. II, S. 421, Z. 36 v. o.) durch Reduction mit Zink und Eisessig und Vereinigung des gebildeten Triaminoanisols mit Benzil (Spl. Bd. III, S. 221) in essigsaurer Lösung (Meldola, Eyre, *Soc.* **79**, 1077). — Braune Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 194—195°. Die verdünnte alkoholische Lösung zeigt grüne Fluorescenz, die beim Erhitzen verschwindet und beim Erkalten wieder erscheint. Löst sich in conc. Salzsäure mit bordeauxrother Farbe.

6-Acetamino-7-Methoxy-2,3-Diphenylchinoxalin $C_{23}H_{19}O_2N_3$ = $(CH_3.CO.NH)(CH_3.O)C_6H_2N_2C_2(C_6H_5)_2$. *B.* Aus 4,5-Dinitro-o-Acetanisidid (Spl. Bd. II, S. 421, Z. 31 v. o.) durch Reduction mit Zink und Eisessig und Vereinigung des gebildeten Acetyltriaminoanisols mit Benzil (Spl. Bd. III, S. 221) in essigsaurer Lösung (M., E., *Soc.* **79**, 1076). — Ockergelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 223—224°. Löslich in Alkohol mit bräunlicher Farbe. Die Lösung fluorescirt schwach.

2) ***5-Amino-2,3-Diphenylchinoxalin***: Formel I unten. **6- oder 8-Methoxyderivat** $C_{21}H_{17}ON_3$ = Formel II oben.

Formel I.

$$C_6H_3(NH_2)\begin{matrix}\cdot N:C.C_6H_5\\ | \\ \cdot N:C.C_6H_5\end{matrix}$$

Formel II.

$$CH_3.O.C_6H_2(NH_2)\begin{matrix}\cdot N:C.C_6H_5\\ | \\ \cdot N:C.C_6H_5\end{matrix} \quad \text{oder} \quad (O.CH_3)C_6H_2(NH_2)\begin{matrix}\cdot N:C.C_6H_5\\ | \\ \cdot N:C.C_6H_5\end{matrix}$$

B. Durch Condensation des 2,3,4-Triaminoanisol-Chlorhydrats mit Benzil (Spl. Bd. III, S. 221) in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (Meldola, Eyre, *Soc.* **81**, 993). — Mikrokrystallinisches ockerfarbenes Pulver. Schmelzp.: ca. 214—215°. Sehr wenig löslich in Alkohol, löslich in alkoholischer Salzsäure mit strohähnlicher Farbe.

2a. Basen $C_{21}H_{17}N_3$.

1) ***o-Aminolophin*** $\begin{matrix}C_6H_5.C-N\\ \| \\ C_6H_5.C.NH\end{matrix}>C.C_6H_4.NH_2$. *B.* Das aus o-Nitrobenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 9), Benzil (Spl. Bd. III, S. 221) und wässerigem Ammoniak bei 180° gewonnene Rohproduct wird mit Zinn und Salzsäure in Eisessig reducirt: die mit Wasser verdünnte Lösung wird durch Aether von Benzilam (Hptw. Bd. IV, S. 474) befreit, der Rückstand nach dem Eindampfen in Alkohol gelöst und mit wässerig-alkoholischem Ammoniak gefällt (Tröger, *J. pr.* [2] **64**, 545). — Weisse Krystallmasse. Die aus der wässerigen Salzlösung fallende schleimige Masse ist leicht oxydabel. — $C_{21}H_{17}N_3.2HCl$. Krystalle.

2) ***m-Aminolophin*** $\begin{matrix}C_6H_5.C-N\\ \| \\ C_6H_5.C.NH\end{matrix}>C.C_6H_4.NH_2$. *B.* Aus m-Nitrolophin (S. 729) durch Zinn und rauchende Salzsäure in warmem Eisessig (Tröger, *J. pr.* [2] **64**, 534). — Weiche filzige Krystallmasse (aus Alkohol durch Wasser). Bräunt sich bei 280°, schmilzt bei 290° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in Wasser. Giebt mit den gebräuchlichen Alkaloidreagentien Fällungen. Liefert mit salpetriger Säure eine alkalilösliche krystallinische Verbindung (Oxylophin $C_{21}H_{16}ON_2$?). — **Neutrales Chlorhydrat.** Schleimige, in Wasser ziemlich leicht lösliche Masse. Wandelt sich in

Gegenwart von Salzsäure in das saure Salz um. — $C_{21}H_{17}N_3.2HCl$. Büschelförmig geordnete Krystalle. Verliert beim Waschen mit Wasser Salzsäure. Sehr wenig löslich in Salzsäure, — $(C_{21}H_{17}N_3)_2H_2PtCl_6$. Fleischfarbene amorphe Fällung. — $C_{21}H_{17}N_3.HJ_4$. Braune Nadeln. Zersetzt sich über 200°. — $C_{21}H_{17}N_3.HNO_3$. Nadeln. Schwer löslich in verdünnter Salpetersäure — Pikrat $C_{21}H_{17}N_3.C_6H_3O_7N_3$. Braungelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 200° (unter Zersetzung)

Verbindung $C_{24}H_{26}N_3J_3 + H_2O = C_{21}H_{14}N_3(CH_3)_3.HJ_3 + H_2O$. *B.* Aus m-Aminolophin und Methyljodid in Holzgeist bei 100° (T., *J. pr.* [2] **64**, 589). — Rothbraune glänzende Blätter.

8) ***p-Aminolophin*** $\begin{matrix}C_6H_5.C-N\\C_6H_5.C.NH\end{matrix}\!>\!C.C_6H_4.NH_2$. *B.* Analog der m-Aminoverbindung (s. o.) (Trōger, *J. pr.* [2] **64**, 542) — Weisse Krystallnädelchen. Zersetzt sich über 180°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Zeigt Alkaloïdreactionen. — $C_{21}H_{17}N_3.2HCl$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

4. *Basen $C_{23}H_{21}N_3$ (*S. 1213—1214*).

1) * ***Bis-p-aminophenyl-Aminonaphtyl-Methan*** $[(H_2N)^4C_6H_4]_2CH^1.C_{10}H_6(NH_2)^4$ (*S. 1213—1214*). **Tetramethylderivat** $C_{27}H_{29}N_3 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH.C_{10}H_6.NH_2$. Blättchen. Schmelzp.: 221—222°. Schwer löslich in Alkohol. Bei der Oxydation entsteht ein blauer Farbstoff (Nölting, *C.* **1903** I, 87). — Das Acetylderivat $C_{29}H_{31}ON_3$ bildet Krystalle vom Schmelzp.: 228—229°. Schwer löslich in Alkohol.

Pentamethylderivat $C_{28}H_{31}N_3 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH.C_{10}H_6.NH.CH_3$. Blättchen. Schmelzp.: 201—202° (N., *C.* **1903** I, 87).

Hexamethylderivat $C_{29}H_{33}N_3 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH.C_{10}H_6N(CH_3)_2$. Nadeln. Schmelzpunkt: 172° (N., *C* **1903** I, 87).

Tetramethyläthylderivat $C_{29}H_{33}N_3 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH.C_{10}H_6.NH.C_2H_5$. Fluorescirende Prismen. Schmelzp.: 172—173° (N., *C.* **1903** I, 87).

***Tetramethylphenylderivat** $C_{33}H_{33}N_3 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH.C_{10}H_6.NH.C_6H_5$ (*S. 1213*). *B.* Durch Condensation von Tetramethyldiaminobenzhydrol (Spl. Bd. II, S. 658) mit Phenyl-α-Naphtylamin (Spl. Bd. II, S. 332) (Bayer & Co., D.R.P. 66712; *Frdl.* **III**, 134). — Krystalle. Schmelzp.: 163—165°.

***Victoriablau B** $C_{33}H_{32}N_3Cl = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2C:C_{10}H_6:NH(C_6H_5)Cl$ (*S. 1213*). *B.* Durch Oxydation seiner Leukoverbindung (s. o.) in Form ihres Nitrosaminderivats und darauffolgende Abspaltung der Nitrosogruppe (B. & Co., D.R.P. 66712; *Frdl.* **III**, 134).

Bisdimethylaminophenyl-p-Tolylaminonaphtyl-Methan $C_{34}H_{35}N_3 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH.C_{10}H_6.NH.C_6H_4.CH_3(p)$. Prismen. Schmelzp.: 193—194°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Essigester (N., *C.* **1903** I, 87).

Q. *Basen $C_nH_{2n-27}N_3$ (*S. 1214—1217*).

I. *Basen $C_{20}H_{13}N_3$ (*S. 1214—1216*).

1) ***2(3)-Amino-Phenanthrophenazin*** (*S. 1214*) siehe Formel I. **2-Aminoflavindauliniumchlorid** $C_{26}H_{18}N_4Cl$ = Formel II. *B.* Durch Reduction von 2-Nitroflavinduliniumchlorid mit $SnCl_2$ + HCl und Oxydation des ausfallenden $SnCl_4$-Doppelsalzes der Leukoverbindung mit $FeCl_3$ (Kehrmann, Stoffel, *B.* **33**, 400). — Violettschwarze Nadeln (aus Wasser + einigen Tropfen Salzsäure). Lösung in conc. Schwefelsäure fuchsinroth, auf Wasserzusatz orangegelb, beim Neutralisiren violett. Durch Einwirkung von NH_3 auf die alkoholische Lösung entsteht 2,3-Diaminoflavinduliniumchlorid (Spl. zu Bd. IV, S. 1804). — $(C_{26}H_{18}N_4Cl)_2PtCl_4$. Schwarzblaues Krystallpulver. — Entsprechendes Dichromat $(C_{26}H_{18}N_4)_2Cr_2O_7$. Schwarzgrünes, in Wasser fast unlösliches Krystallpulver. — Entsprechendes Nitrat $C_{26}H_{18}N_4.NO_3$. Schwarzviolette Blättchen aus Alkohol.

Formel I.

Formel II.

2-Acetaminoflavinduliniumchlorid $C_{28}H_{20}ON_4Cl = CH_3.CO.NH.C_{20}H_{11}N_2(C_6H_5)(Cl)$. Braunrothe grünglänzende Nadeln aus Alkohol. Lösung in conc. Schwefelsäure blau-

violett, nach Zusatz von Wasser orange (K., Sr., B. 38, 401). — $(C_{20}H_{14}ON_3)_2PtCl_6$. — Entsprechendes Dichromat $(C_{20}H_{14}ON_3)_2Cr_2O_7$. Rothes krystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser. — Entsprechendes Nitrat $C_{20}H_{14}ON_3 \cdot NO_3$. Rothe Prismen aus Alkohol. Fast unlöslich in Wasser.

3-Anilinoflavinduliniumchlorid $C_{26}H_{19}N_4Cl$ = [Formel: —N=, —N—, NH·C₆H₅, Cl C₆H₅]. B. Durch Erwärmen von 3-Chlorflavinduliniumchlorid mit Anilin und Natriumacetat in Alkohol (K., Harr, B. 34, 1088). Aus Flavindulin und Anilin in Alkohol beim Durchleiten von Luft (K., H.). — Kupferglänzende Nadeln (aus Alkohol + einigen Tropfen Salzsäure). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol und Essigsäure. Lösung in conc. Schwefelsäure grün, beim Verdünnen mit Wasser blau.

Anhydro-3-p-Aminosalicylsäure-Flavinduliniumhydroxyd $C_{27}H_{17}O_3N_3$ = $C_{14}H_8<^{N}_{N}>C_6H_3 \cdot NH$-[C₆H₃]-OH (H₅C₆ O———CO). B. Durch Erwärmen von 1 g p-Aminosalicylsäure, 2 g 3-Chlorflavinduliniumchlorid und 1,5 g entwässertem Natriumacetat in Alkohol (K., H., B. 34, 1089). — Blauschwarzes Krystallpulver. Sehr wenig löslich. Die violettrothe Lösung in conc. Schwefelsäure färbt sich auf Wasserzusatz grün und scheidet das Salz des 3-p-Aminosalicylsäureflavindulins ab. — Chlorhydrat, 3-p-Aminosalicylsäure-Flaviduliniumchlorid $C_{27}H_{20}O_3N_3Cl$ = $C_{14}H_8<^{N}_{N}>C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$ (Cl C₆H₅). B. Durch Einwirkung von Salzsäure auf das in heissem Alkohol suspendirte Anhydro-3-p-Aminosalicylsäure-Flavinduliniumhydroxyd (K., H., B. 34, 1089). Violettschimmernde Nädelchen. — Die mit [illegible] Anhydrid enthaltender Schwefelsäure entstehende Sulfosäure färbt Al-Beizen grünstichig blau, Fe-Beizen grün.

3-Piperidinoflavinduliniumchlorid $C_{25}H_{24}N_3Cl$ = [Formel: C₁₄H₈ (N—, N—), NC₅H₁₀, H₅C₆ Cl]. B. Aus Flavindulin und Piperidin durch [illegible] Stehenlassen in verdünntem Alkohol (K., Erhardt, B. 34, [illegible]). — Kupferglänzende dunkelblaue Nädelchen mit 1 H_2O aus Wasser + etwas Salzsäure. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol mit rothblauer Farbe. Lösung in conc. Schwefelsäure fuchsinroth, auf Zusatz von Wasser orangegelb, grün, schliesslich dunkelblau. — Entsprechendes Dichromat $(C_{25}H_{24}N_3)_2Cr_2O_7$. Blaugrüner, flockig-krystallinischer Niederschlag.

2-Amino-3-Methoxy-Phenanthrophenazin $C_{21}H_{15}ON_3$ = $C_{14}H_8<^{N}_{N}>C_6H_2(NH_2)(O \cdot CH_3)$.

B. Man reducirt 4,5-Dinitro-2-Aminoanisol mit Zinn + HCl und behandelt das entstehende Triaminoanisol mit Phenanthrenchinon (Meldola, Eyre, P. Ch. S. No. [illegible]). — Braune Warzen aus Toluol, 1 Mol. Toluol enthaltend. Schmelzp.: ca. 237°.

2 u. 3. *Amino-α,β,α',β'-Dinaphtazin (S. 1214 bis 1215). Formel I bezw. desmotrope Formen. Anhydro-Amino-N-Aethyl-Dinaphtazoniumhydroxyd (ms-Aethyldinaphtosafranin) $C_{22}H_{18}N_4$ = Formel II. B. Durch mehrstündiges Erhitzen von ms-Aethyldinaphtophenyliumsafranin [illegible] mit Salmiak und alkoholischem Ammoniak auf 180—190° (O. Fischer, Hepp, B. 31, 2488). — Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist rothviolett, wird beim Verdünnen mit Wasser gelbgrün, dann roth. Fügt man zu der feurigroth fluorescirenden alkoholischen Lösung conc. Salzsäure, so verschwindet die Fluorescenz und die Flüssigkeit wird rothviolett. — Chlorhydrat $C_{22}H_{19}N_4Cl$ = [Formel: N—, N—, Cl C₂H₅, NH₂]. B. Durch Oxydation eines molekularen Gemisches

Formel I [Strukturformel: N—, —N—, NH₂]

Formel II [Strukturformel: N—, =N—, C₂H₅, NH—]

von Aethyl-α,β-Naphtylendiamin und α-Naphtylamin mit $K_2Cr_2O_7$ (NÖTZEL, ISTEL & Co., D.R.P. 99545; *C.* **1899** I, 157). Rothes Pulver. Löslich in Wasser mit rother Farbe, in Alkohol mit gelbbrauner Fluorescenz, in conc. Schwefelsäure mit blauer Farbe. — Nitrat $C_{22}H_{16}N_3.NO_3$. Rothe Nadeln aus Alkohol.

„ms-Aethyldinaphtophenylaposafranin" $C_{28}H_{21}N_3$ =

B. Aus salzsaurem Nitroso-Phenyl-α-naphtylamin und Aethyl-β-naphtylamin in Eisessig (O. F., H., *B.* **31**, 2487). — Fast schwarze, metallglänzende Prismen aus Pyridin. Schmelzp.: 254—255°. Sehr wenig löslich in Alkohol, leichter in Benzol. Lösung in conc. Schwefelsäure blau mit grünlichem Stich, in conc. Salzsäure violett. Beim mehrstündigen Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 210° entsteht ms-Aethyldinaphtoaposafranon, beim Erhitzen mit NH_3 und NH_4Cl in Alkohol ms-Aethyldinaphtoaposafranin (s. o.). — Chlorhydrat $C_{28}H_{22}N_3Cl$. Grünschimmernde Nädelchen. Ziemlich löslich in siedendem Wasser.

***s-α,β-Naphtindulin, Anhydro-Amino-N-Phenyl-Dinaphtazoniumhydroxyd, Dinaphtoaposafranin** $C_{26}H_{17}N_3$ =

(*S. 1214—1215*). *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von Dinaphtophenylaposafranin (s. u.) mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak auf 130—140° (O. F., H., *B.* **31**, 2486). Das Sulfat entsteht beim Kochen des Chlorids der Acetylverbindung (s. u.) in alkoholischer Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit fuchsinroth geworden ist (KEHRMANN, SUTHERST, *B.* **32**, 942). — Dunkelviolette messingglänzende Blättchen (aus Alkohol + Benzol). Schmelzp.: 253—255°. — Chlorhydrat $C_{26}H_{18}N_3Cl$. Dunkelrothe Nadeln mit grünem Metallschimmer aus Alkohol. Löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig mit fuchsinrother Farbe und feurigrother Fluorescenz. Lösung in englischer Schwefelsäure dunkelblau, auf Wasserzusatz olivengrün, dann fuchsinroth. — Nitrat $C_{26}H_{18}N_3.NO_3$. Metallgrüne Nadeln aus Alkohol.

Acetamino-N-Phenyldinaphtazoniumchlorid $C_{28}H_{20}ON_3Cl$ = $CH_3.CO.NH.C_{10}H_5<{N \atop N(C_6H_5)(Cl)}>C_{10}H_6$. *B.* Durch Condensation von 4-Acetaminonaphtochinon(1,2) und salzsaurem Phenyl-o-Naphtylendiamin, neben Acetamino-Phenylisodinaphtazoniumchlorid (S. 884—885) (K., S., *B.* **32**, 940). — Ziegelrothe, grünmetallisch glänzende Nädelchen aus Alkohol. Ziemlich leicht löslich in Wasser, heissem Alkohol und Eisessig mit gelblich eosinrother Farbe und orangegelber Fluorescenz. Lösung in englischer Schwefelsäure violettblau, auf Wasserzusatz gelblich eosinroth. — $(C_{28}H_{20}ON_3Cl)_2PtCl_4$. Rothe goldglänzende Blättchen. Unlöslich in Wasser. — Entsprechendes Nitrat $C_{28}H_{20}ON_3.NO_3$. Ziegelrothe Nadeln. Kaum löslich in Wasser. — Entsprechendes Bichromat $(C_{28}H_{20}ON_3)_2Cr_2O_7$. Rother krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

***s-α,β-Phenylnaphtindulin, Dinaphtophenylaposafranin** $C_{32}H_{21}N_3$ =

(*S. 1215, Z. 3 v. o.*). *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von salzsaurem Nitroso-Phenyl-α-naphtylamin mit Phenyl-β-naphtylamin in Eisessig (O. F., H., *B.* **31**, 2486). — Bronceglänzende tiefdunkelviolette Blättchen (aus Benzol oder Xylol) vom Schmelzp.: 256°; mattgoldglänzende voluminöse Nadeln (aus Pyridin) vom Schmelzp.: 268°. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 130—140° in Dinaphtoaposafranin (s. o.) über. — Chlorhydrat. Bronceglänzende Kryställchen. Löslich in viel heissem Wasser mit violetter Farbe.

S. 1215, Z. 9 v. u. Die Structurformel muss lauten:

S. 1215, Z. 2 v. u. Die Structurformel muss lauten:

S. 1216. Z. 5 v. o. Die Structurformel muss lauten:

$C_{10}H_7$ O NH_2

4) ***7(10)-Amino-Phenanthrophenazin:*** Formel I. 10-Aminoflavindulinumsalze $C_{26}H_{18}N_3Ac$ = Formel II. — Chlorid $C_{26}H_{18}N_3Cl$. *B.* Durch Reduction der zugehörigen (nicht rein isolirten) Nitroverbindung, welche, neben dem 6(?)-Isomeren und anderen Producten durch Nitriren von Flavindulin erhalten wird (KEHRMANN, EICHLER, *B.* **34**, 1216). — Bromid $C_{26}H_{18}N_3Br$. *B.* Durch Reduction des zugehörigen Nitroderivats mit $SnCl_2$ + HCl in Alkohol, Oxydiren der Leukoverbindung mit $FeCl_3$ und Fällen des Farbsto[ffs] mit NaBr (KE., KIKINE, *B.* **32**, 2635; KI., *Ж.* **32**, 183; *C.* **1900** II, 117). Dunkelgrü[ne] Nadeln aus Wasser. Leicht löslich in Wasser mit grünbrauner, löslich in Alkohol m[it] olivgrüner Farbe. — Dichromat $(C_{26}H_{18}N_3)_2Cr_2O_7$. Grüne krystallinische Flocke[n]. Unlöslich in Wasser.

Formel I. Formel II.

H_2N H_2N C_6H_5 Ac

5) ***6(?)-Aminophenanthrophenazin:*** Formel III. 6(?)-Aminoflavindulinumsalze $C_{26}H_{18}N_3Ac$ = Formel IV. Chlorid $C_{26}H_{18}N_3Cl$. *B.* Durch Reduction des 6(?)-Nitroflavindulins mit $SnCl_2$ in alkoholisch-salzsaurer Lösung und Oxydation der entstehenden Leukoverbindung mit Eisenchlorid (KEHRMANN, EICHLER, *B.* **34**, 1214). Dunkelgrüne Prismen aus Alkohol. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit gelblichgrüner Farbe. Lösung in conc. Schwefelsäure kirschroth, auf Zusatz von Wasser citronengelb, nach dem Neutralisiren gelbgrün. — Dichromat $(C_{26}H_{18}N_3)_2Cr_2O_7$ und Platinsalz $(C_{26}H_{18}N_3Cl)_2PtCl_4$: Dunkeloliv[en]grüne, in Wasser fast unlösliche, krystallinische Niederschläge.

Formel III. Formel IV.

$>C_6H_4$ NH_2 $>C_6H_4$ C_6H_5 Ac NH_2

6) ***Amino-α,β,β,α-Dinaphtazin:*** Formel V unten. **Amino-N-Phenylisodinaphtazoniumchlorid** $C_{26}H_{18}N_3Cl$ = Formel VI unten. *B.* Das entsprechende Sulfat entsteh[t]

Formel V. Formel VI.

NH_2 Cl C_6H_5 NH_2

durch Zufügen von Wasser zur Lösung des Chlorids der Acetylverbindung (s. u.) in möglichst wenig englischer Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit grün geworden ist (KEHRMANN, SUTHERST, *B.* **32**, 944). — Grüne Nadeln aus Alkohol. Ziemlich leicht löslich in Wasser mit violettblauer, löslich in Alkohol mit grünblauer Farbe. Lösung in englischer Schwefelsäure violettblau, auf Wasserzusatz grün, dann braungelb, schliesslich violettblau. Geht durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in die zugehörige Oxyverbindung über. — Entsprechendes Nitrat $C_{26}H_{18}N_3.NO_3$. Grünblaue, schwach kupferglänzende Prismen aus Alkohol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in verdünnter Salpetersäure. — Entsprechendes Sulfat. Dunkelgrüne Nadeln.

Acetamino-Phenylisodinaphtazoniumchlorid $C_{28}H_{20}ON_3Cl = CH_3.CO.NH.C_{20}H_{11}N_2(C_6H_5).Cl$). *B.* Durch Condensation von 4-Acetaminonaphtochinon(1,2) (Spl. Bd. III, S. 252) mit salzsaurem 2-Phenyl-1,2-Naphtylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 917), neben Acetamino-

N-Phenyldinaphtazoniumchlorid (S. 883) (K., S., *B.* **32**, 940, 944). — Ziegelrothe Nädelchen aus Alkohol. Löslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure mit dunkelrother Farbe. Lösung in englischer Schwefelsäure violettblau, nach Wasserzusatz dunkelgrün, dann roth. — Entsprechendes Nitrat $C_{26}H_{20}ON_2.NO_3$. Dunkelrothe Nädelchen. Fast unlöslich in Wasser. — Entsprechendes Bichromat $(C_{26}H_{20}ON_2)_2Cr_2O_7$. Violettrothes Pulver. Fast unlöslich in Wasser.

7) ***Benzenyl-2-o-Aminophenylbenzimidazol*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C\text{———}}{N.C(C_6H_5):N}>C_6H_4$. *B.* Durch trockene Destillation des o-Benzoylaminophenyl-Benzimidazols (S. 839) (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1478). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 239°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, leicht in Benzol und Alkoholen, schwer in Aether. — $C_{20}H_{15}N_3.HCl$. Täfelchen. Schmelzp.: 235° (unter Aufschäumen).

Ia. Basen $C_{21}H_{15}N_3$.

1) ***Phenäthenyl-2-o-Aminophenylbenzimidazol***

$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C\text{———}}{N.C(CH_2.C_6H_5):N}>C_6H_4$. *B.* Durch 12-stdg. Kochen einer mit Phenylessigester angefeuchteten Mischung von 2-o-Aminophenylbenzimidazol (S. 839) und Phenylessigsäure (Spl. Bd. II, S. 812) (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1479). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 196°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, leicht in heissem Alkohol und Benzol, viel schwerer in Aether und Ligroïn. Bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig entsteht Carbonyl-o-Aminophenylbenzimidazol (S. 849).

2) ***Benzenyl-o-Amino-p-tolylbenzimidazol*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:\overset{(1)}{C}\text{———}}{N.C(C_6H_5):\underset{(2)}{N}}>C_6H_3.CH_3{}^{(4)}$. Nadeln. Schmelzp.: 240—241°. Ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$, mässig löslich in heissem Aceton, Benzol und Alkoholen, unlöslich in Wasser (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1482). — $(C_{21}H_{15}N_3)_2H_2PtCl_6$. Strohgelbe mikroskopische Kügelchen oder goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 286° (unter Zersetzung).

S. 1216, Z. 2 v. u. hinter: „1886" schalte ein: „Pinner, Salomon, A. ***298****, 47".*

3. *Basen $C_{24}H_{21}N_3$ (*S. 1217*).

1) ****Kyanbenzylin, 2,4-Dibenzyl-5-Phenyl-6-Amino-Pyrimidin*** $C_6H_5.CH_2.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N.C.CH_2.C_6H_5}{N:C.NH_2}>C.C_6H_5$ (*S. 1217*). *B.* Aus Benzylcyanid (Spl. Bd. II, S. 814—815) durch Behandlung mit Dimethylanilin und Natrium (VON WALTHER, *J. pr.* [2] **67**, 447).

S. 1217, Z. 14 v. o. statt: „139°" lies: „129°".

3) ***p-Kyatolin*** $C_7H_7.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C(C_7H_7)}{N.C(C_7H_7)}>N$ *s. Spl. Bd. II, S. 828.*

4) ***9-p-Aminophenyl-3'-Amino-2'-Methyl-Dihydro-1,2-naphtacridin:***

9-p-Acetaminophenyl-3'-Amino-2'-Methyl-Dihydronaphtacridin

$C_{26}H_{23}ON_3 = (CH_3)(H_2N)C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_4.NH.CO\,CH_3)}{NH\text{———}}>C_{10}H_6$.

NH₂ — H₃C· ·CH· — H₂N· ·NH·

B. Beim Erhitzen von Acetyl-p-Aminobenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 13), m-Toluylendiamin (S. 397) und β-Naphtol oder beim Erhitzen von p-Acetaminophenyl-Tetraminoditolylmethan (Spl. zu Bd. IV, S. 1327) mit β-Naphtol, in beiden Fällen neben dem entsprechenden Acridin (S. 886) (ULLMANN, GRETHER, *C.* **1903** I, 883). — Sehr wenig löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Anilin und Nitrobenzol. Die Lösungen fluoresciren blau.

5. Kyanxylin $C_{27}H_{27}N_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{N:C[C_6H_3(CH_3)_2].N}{(CH_3)_2C_6H_3.C:N\text{———}C.C_6H_3(CH_3)_2}$.

a) a-o-Xylylverbindung *s. Spl. Bd. II, S. 840, Z. 1 v. o.*
b) a-m-Xylylverbindung *s. Spl. Bd. II, S. 840, Z. 16 v. u.*

R. *Basen $C_nH_{2n-29}N_3$ (*S. 1217—1218*).

2. *Basen $C_{24}H_{19}N_3$ (*S. 1218*).

9-p-Aminophenyl-3'-Amino-2'-Methyl-1,2-Naphtacridin: *B.* Durch Verseifung der Acetylverbindung (s. u.) mittels Salzsäure oder Schwefelsäure (Ullmann, Grether, *C.* **1903** I, 883). Durch Erhitzen von p-Aminophenyl-Tetraaminoditolylmethan (Spl. zu Bd. IV, S. 1327) mit β-Naphtol (U., G.). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol + Aether). Schmelzp.: 318°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in heissem Anilin und Nitrobenzol. Conc. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. — $C_{24}H_{19}N_3.2HCl$. Rothe Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{24}H_{19}N_3.HNO_3$. Rothe Blättchen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

9-p-Acetaminophenyl-3'-Amino-2'-Methyl-1,2-Naphtacridin $C_{26}H_{21}ON_3$ = $(CH_3)(H_2N)C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_4.NH.CO.CH_3)}{N}>C_{10}H_6$. *B.* Man schmilzt 10 g Acetyl-p-Aminobenzaldehyd, 7,4 g m-Toluylendiamin und 18 g β-Naphtol zusammen und erhitzt bis 200°. Beim Auskochen der Schmelze mit Alkohol bleibt die Leukoverbindung (Acetaminophenyl-Amino-Methyldihydroacridin, s. S. 885), ungelöst; das aus der alkoholischen Lösung isolirbare Gemisch von Farbbase und Leukobase wird mit $FeCl_3$ oxydirt (U., G., *C.* **1903** I, 883). Durch Erhitzen von p-Acetaminophenyl Tetraaminoditolylmethan (Spl. zu Bd. IV, S. 1327) mit β-Naphtol, neben der Leukoverbindung (U., G.). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 313°. Leicht löslich in heissem Alkohol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Eisessig löst mit rothgelber Farbe und grüner Fluorescenz. — $C_{26}H_{21}ON_3.HCl$. Rothe Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in verdünnter Essigsäure. — $C_{26}H_{21}ON_3.HNO_3$. Rothe Nadeln.

Diacetylverbindung des 9-p-Aminophenyl-3'-Amino-2'-Methyl-1,2-Naphtacridins $C_{28}H_{23}O_2N_3$ = $C_{24}H_{17}N_3(CO.CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen der Monoacetylverbindung (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (U., G., *C.* **1903** I, 883). — Fast farblose Blättchen. Schmelzp.: 354°. Leicht löslich in Eisessig, Anilin und Nitrobenzol, sonst schwer löslich.

S. *Basen $C_nH_{2n-31}N_3$ (*S. 1218—1219*).

1. *Basen $C_{24}H_{17}N_3$ (*S. 1218*).

2) ***Diphenyl-Amino-Naphtochinoxalin*** $H_2N.C_{10}H_5<\genfrac{}{}{0pt}{}{N.C.C_6H_5}{N.C.C_6H_5}$ (*S. 1218, Z. 12 bis 23 v. o.*). **Diphenyl-Amino-N-p-Aethoxyphenyl-Naphtochinoxaliniumchlorid** $H_2N.C_{10}H_5<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_4.O.C_2H_5)(Cl)\,C.C_6H_5}{N\text{———————}C.C_6H_5}$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1218, Z. 2 v. o.*

2. *Basen $C_{27}H_{23}N_3$ (*S. 1218*).

1) ***Aminophenyl-Bisaminonaphtylmethan*** $(H_2N)^4C_6H_4.CH(C_{10}H_6(NH_2)^{4'})_2$ (*S. 1218*). **Dimethyldiäthylderivat** $C_{33}H_{35}N_3$ = $(CH_3)_2N.C_6H_4.CH(.C_{10}H_6.NH.C_2H_5)_2$. Prismen. Schmelzp.: 220°. Schwer löslich, ausser in Pyridin (Nölting, *C.* **1903** I, 88).

3-Nitro-4-dimethylaminophenyl-Bisäthylaminonaphtyl-Methan $C_{33}H_{34}O_2N_4$ = $(CH_3)_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH(.C_{10}H_6.NH.C_2H_5)_2$. Rothe Prismen. Schmelzp.: 200°. Leicht löslich (N., *C.* **1903** I, 88).

*Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-31}N_3$ (*S. 1218—1219*).

***Hydroglaukoninsäure** $C_{34}H_{31}O_6N_3$ (*S. 1218—1219*).

p-Methoxyhydroglaukoninsäure $C_{37}H_{37}O_9N_3$ =

$$CH\left[C_6H_3(O.CH_3)<\begin{matrix}NH\text{———}CH.CH_3\\ C(CO_2H):CH\end{matrix}\right]_3.$$

B. Aus p-Anisidin, Brenztraubensäure und Formaldehyd in Alkohol (Döbner, *B.* 33, 679). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 228° bis 230° unter Zersetzung.

Hydro-p-Methylglaukoninsäure $C_{37}H_{37}O_6N_3$ = $CH\left[C_6H_3(CH_3)<\begin{matrix}NH\text{———}CH.CH_3\\ C(CO_2H):CH\end{matrix}\right]_3$. *B.* Man erwärmt 100 g Brenztraubensäure und 61 g p-Toluidin in 150 ccm absolutem Alkohol bis zum Aufhören der CO_2-Entwickelung, giebt 60 g 40%iger Formaldehydlösung und 150 ccm absoluten Alkohol hinzu und erhitzt die Lösung bis zur Beendigung der erneuten CO_2-Entwickelung (Döbner, *B.* 33, 678). — Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 272°. Löslich in heissem Wasser, Alkohol, Eisessig und Alkalien. Durch Erhitzen mit Natronkalk entsteht Dihydro-p-Methylchinaldin.

T. *Basen $C_nH_{2n-33}N_3$ (*S. 1219—1220*).

2. *Basen $C_{24}H_{15}N_3$ (*S. 1219*).

Formel I. (—N=, —N=, ·NH$_2$) Formel II. (—N=, —N=, ·NH$_2$, C_6H_5 Cl)

2) ***Amino-Naphtophenanthrazin*** s. Formel I. Phenanthrorosindulinchlorid $C_{30}H_{20}N_3Cl$ = Formel II. *B.* Durch gleichzeitiges Einleiten von Luft und Ammoniak in eine Lösung von Naphtoflavinduliniumchlorid [aus Phenanthrenchinon (Spl. Bd. III, S. 315) und 2 Phenyl-1,2-naphtylendiamin-Chlorhydrat (Hptw. Bd. IV, S. 917) in Eisessig] in 80%igem Alkohol (Kehrmann, Eichler, *B.* 34, 1212). — Dunkelrothe Prismen aus Alkohol. Kaum löslich in Wasser. Lösung in Alkohol fuchsinroth mit schwacher dunkelrother Fluorescenz. Lösung in conc. Schwefelsäure violettblau, auf Zusatz von Wasser braungelb, dann roth. — Entsprechendes Dichromat $(C_{30}H_{20}N_3)_2Cr_2O_7$. Dunkelrother krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

Phenanthrophenylrosindulinchlorid $C_{36}H_{24}N_3Cl$ = ($C_{14}H_8<$ N= , N— , ·NH.C_6H_5, C_6H_5 Cl). *B.* Durch Verdunstenlassen einer Lösung von 5 g Naphtoflavinduliniumchlorid (vgl. oben) und 10 g Anilin in 80%igem Alkohol, die vorher 24 Stunden sich selbst überlassen war (K., E., *B.* 34, 1213). — Dunkelviolette, kupferglänzende Krystalle (aus Alkohol + etwas Salzsäure). Fast unlöslich in Wasser, gut löslich in Alkohol und Eisessig mit violetter Farbe. Lösung in conc. Schwefelsäure schmutzig blau, auf Zusatz von Wasser grün, dann farblos unter Abscheidung des Sulfats als violettblauer Niederschlag.

S. 1219, Z. 1 v. u. statt: „$C_{28}H_{22}NO$" lies: „$C_{28}H_{23}N_3O$".

*Säuren der Basen $C_nH_{2n-31}N_3$ (*S. 1220*).

***Glaukoninsäure** $C_{34}H_{29}O_6N_3$ (*S. 1220, Z. 2 v. o.*).

S. 1220, Z. 3 v. o. statt: „Hydroglaukaminsäure" lies: „Hydroglaukoninsäure".

p-Methoxyglaukoninsäure $C_{37}H_{35}O_9N_3$ =

$$\left[\begin{matrix}CH_3.CH\text{———}NH\\ CH=(HO_2C)C\end{matrix}>C_6H_3(O.CH_3)\right]_2 C.C_6H_3(O.CH_3)<\begin{matrix}N\text{———}CH.CH_3\\ C(CO_2H):CH\end{matrix}.$$

B. Durch Oxydation der alkalischen Lösung der p-Methoxyhydroglaukoninsäure (s. o.) mit Kalium-

ferricyanid oder Formaldehyd (Döbner, *B.* **33**, 680). — Blaue Flocken. — Natrium- und Kalium-Salz. Blaue, kupferglänzende Nadeln. In heissem Wasser und Alkohol mit blaurother Fluorescenz leicht löslich.

S. 1220, Z. 11 v. o. statt: „**Aethoxyglaukaminsäure**“ *lies:* „**Aethoxyglaukoninsäure**“.

p-Methylglaukoninsäure $C_{37}H_{38}O_6N_3$ = $\left[\begin{matrix}CH_3.CH\text{———}NH \\ CH\text{—}(HO_2C)C\end{matrix}{>}C_6H_3(CH_3)\text{—}\right]_2 C.C_6H_3(CH_3){<}\begin{matrix}N\text{———}CH.CH_3 \\ C(CO_2H):CH\end{matrix}$. *B.* Durch Oxydation alkalischer Lösungen der Hydro-p-Methylglaukoninsäure (S. 887) mit Ferricyankalium (Döbner, *B.* **33**, 679). — Dunkelblaue Flocken. Löslich in Eisessig mit blauer Farbe, unlöslich in Wasser. — Natrium- und Kalium-Salz. Blaue, metallglänzende Nadeln. In heissem Wasser mit violetter, in absolutem Alkohol mit blauer Farbe löslich.

U. *Basen $C_nH_{2n-37}N_3$ (*S. 1220—1221*).

3. *Basen $C_{31}H_{25}N_3$ (*S. 1221*).

Triaminotrinaphtylmethan $HC^1[C_{10}H_6(NH_2)^4]_3$. **Triäthylderivat** $C_{37}H_{37}N_3$ = $CH[\cdot C_{10}H_6\cdot NH.C_2H_5]_3$ (Naphthalinring). Prismen. Schmelzp.: oberhalb 300°. Sublimirbar. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Schwierig oxydirbar zu einem blauen Farbstoff (Nölting, *C.* **1903** I, 87).

IV. Basen mit vier Atomen Stickstoff (*S. 1221—1309*).

A. *Basen $C_nH_{2n+4}N_4$ (*S. 1221—1226*).

1. *Aminoguanidin CH_6N_4 = $HN:C(NH_2).NH.NH_2$ (*S. 1221—1226*): vgl. *Hptw. Bd. I, S. 1166 u. Spl. Bd. I, S. 638.*

*Verbindungen $C_7H_{10}N_4$ (*S. 1221—1222*). a) *Phenylaminoguanidin $NH:C(NH_2).NH.NH.C_6H_5$ (*S. 1221—1222*). Giebt beim Erhitzen mit Ameisensäure 1-Phenyl-3-Iminotriazolin (S. 897) (Cuneo, *G.* **29** I, 12). Condensirt sich mit Acetessigester zum Phenylhydrazino-Methylpyrimidon (S. 908) (Pellizzari, Roncagliolo, *G.* **31** I, 515).

b) *Amino-Phenylguanidin $NH:C(NH_2).N(C_6H_5).NH_2$ (*S. 1222*). Reagirt mit Aldehyden (und Ketonen) allgemein nach der Gleichung: $R.CHO + H_2N.N(C_6H_5).C(:NH)NH_2 = H_2O + R.CH:N(C_6H_5)C(:NH)(NH_2)$ (P., R., *G.* **31** I, 521).

*Phenylamino-Methylguanidin $C_8H_{12}N_4$ = $HN:C(NH_2).N(CH_3).NH.C_6H_5$ (*S. 1222*). Wird durch Ameisensäure in 2-Methyl-1-Phenylsemicarbazid (S. 431) verwandelt (C., *G.* **29** I, 28).

o-Tolylaminoguanidin *s. Hptw. Bd. IV, S. 801.*

p-Tolylaminoguanidin *und* Amino-Tolylguanidin, *sowie* Benzalderivat des letzteren *s. Hptw. Bd. IV, S. 809—810.*

β-Naphtylaminoguanidin *s. Hptw. Bd. IV, S. 928.*

*Verbindung $C_{11}H_{12}ON_4$ (*S. 1222, Z. 22 v. o.*) *ist als* Phenylhydrazino-Methylpyrimidon (S. 908) *erkannt worden* (Pellizzari, Roncagliolo, *G.* **31** I, 515), *daher hier zu streichen. Desgleichen sind hier zu streichen das sich anschliessende* *Bromid $C_{11}H_{11}ON_4Br_3$ (vgl. S. 903—904: Phenylhydrazino-Methylpyrimidon-Dibromid) *und die* *Verbindung $C_{13}H_{16}ON_4$ (vgl. S. 912: Phenylhydrazino-Methyl-Aethylpyrimidon).

Nitrat des Acetessigester-Amino-phenylguanidins $C_{13}H_{18}O_2N_4.HNO_3$ = $HN:C(NH_2)[N(C_6H_5).N:C(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5].HNO_3$. *B.* Aus einer mit etwas HNO_3 angesäuerten Lösung von 4,5 g Amino-phenylguanidinnitrat (Hptw. Bd. IV, S. 1222) in 10 ccm Wasser mittels 3,9 g Acetessigester (P., R., *G.* **31** I, 523). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 160°.

Oxalyl-Bis-Phenylaminoguanidin $C_{16}H_{18}O_2N_8$ = $[HN:C(NH_2).NH.N(C_6H_5).CO—]_2$. *B.* Aus Phenylaminoguanidin (s. o.) und Oxalsäurediäthylester (Spl. Bd. I, S. 279) bei kurzem Erhitzen (Cuneo, *G.* **29** I, 104). — Pikrat $C_{16}H_{18}O_2N_8.2C_6H_3O_7N_3$. Schmelzpunkt: 174°.

Dibenzoyl-Phenylaminoguanidin $C_{21}H_{18}O_2N_4 = C_6H_5.N(CO.C_6H_5).NH.C(:NH).NH.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Phenylaminoguanidin (S. 888) und Benzoylchlorid beim Schütteln in KOH-Lösung (Wheeler, Beardsley, *Am.* **29**, 79). — Krystallinische Fällung. Schmelzp.: 156° (unter Blasenentwickelung). Beim Kochen mit Alkohol entsteht 1,5-Diphenyl-3-Benzoylaminotriazol (S. 941).

S. 1222, Z. 18 v. u. statt: „1-Isonitro ....“ *lies:* „1-Isonitroso ....“

Nitrat des Aethyliden-Amino-phenylguanidins $C_9H_{12}N_4.HNO_3 = HN:C(NH_2)[N(C_6H_5).N:CH.CH_3].HNO_3$. *B.* Man leitet durch eine mit etwas HNO_3 angesäuerte Lösung von 2 g Amino-phenylguanidin-Nitrat (Hptw. Bd. IV, S. 1222) in wenig Wasser bis zum deutlich wahrnehmbaren Ueberschuss Acetaldehyd, der aus Paraldehyd durch Kochen mit Schwefelsäure bereitet wird (Pellizzari, Roncagliolo, *G.* **31** I, 521). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 182°. Ziemlich löslich in Alkohol und Wasser. Spaltet sich beim Kochen in saurer Lösung in seine Componenten.

Nitrat des Chloral-Amino-phenylguanidins $C_9H_{11}ON_4Cl_3.HNO_3 = HN:C(NH_2)[N(C_6H_5).NH.CH(OH).CCl_3].HNO_3$. *B.* Auf Zusatz von 1,64 g Chloralhydrat in wenig Wasser zu einer Lösung von 2 g Amino-phenylguanidin-Nitrat (Hptw. Bd. IV, S. 1222) in wenig warmem Wasser (P., R., *G.* **31** I, 522). — Nadelförmige Krystalle. Schmelzpunkt: 180°. Ziemlich löslich in Alkohol und Wasser. Zersetzt sich bei längerem Kochen in saurer Lösung.

Citral-Amino-phenylguanidin $C_{17}H_{24}N_4 = HN:C(NH_2)[N(C_6H_5).N:CH.CH:C(CH_3).CH_2.CH_2.CH:C(CH_3)_2]$. *B.* Aus 6 g Amino-phenylguanidin-Nitrat (Hptw. Bd. IV, S. 1222) in 30 ccm Wasser, 2—3 Tropfen verdünnter Salpetersäure, 5 g Citral und 6 ccm Alkohol (P., Rickards, *G.* **31** I, 533). — $C_{17}H_{24}N_4.HNO_3$. Krystallinische weisse Masse (aus wenig Alkohol auf Zusatz von Wasser), von 110° erweichend und etwa bei 120° schmelzend. Sehr wenig löslich in kaltem, ziemlich löslich in warmem Wasser, sehr leicht in Alkohol. — Pikrat $C_{17}H_{24}N_4.C_6H_3O_7N_3$. Schüppchen (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 166° bis 170°. Schwer löslich in Wasser.

m-Nitrobenzalamino-Phenylguanidin $C_{14}H_{13}O_2N_5 = HN:C(NH_2)[N(C_6H_5).N:CH.C_6H_4.NO_2]$. *B.* Aus 8 g Amino-phenylguanidin-Nitrat (Hptw. Bd. IV, S. 1222) und 5,6 g m-Nitrobenzaldehyd in Alkohol unter Zusatz von 2—3 Tropfen verdünnter Salpetersäure (Pellizzari, Rickards, *G.* **31** I, 531). — $C_{14}H_{13}O_2N_5.HNO_3$. Weisse Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 199° (unter Zersetzung). Schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser. — Pikrat $C_{14}H_{13}O_2N_5.C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmilzt bei 250° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

***o-Oxybenzalaminoguanidin** $C_8H_{10}ON_4 = HN:C(NH_2).NH.N:CH.C_6H_4.OH$ (*S. 1223*). Blättchen aus Chloroform. Schmelzp.: 102° (Thiele, Bihan, *A.* **302**, 302). Mehrtägiges Kochen der alkalischen Lösung erzeugt o-Oxybenzalazin. — Chlorhydrat. Nadeln. Schmelzp.: 215—216° (Th., B.). — Nitrat $C_8H_{10}ON_4.HNO_3$. Nadeln aus Wasser. Schmelzpunkt: 209—210° (Th., B.).

o-Oxybenzalamino-Phenylguanidin $C_{14}H_{14}ON_4 = HN:C(NH_2)[N(C_6H_5).N:CH.C_6H_4(OH)]$. *B.* Aus 8 g Amino-phenylguanidin-Nitrat (Hptw. Bd. IV, S. 1222) in wenig Wasser, 4,5 g Salicylaldehyd und 2—3 Tropfen verdünnter Salpetersäure (P., R., *G.* **31** I, 529). — $(C_{14}H_{14}ON_4.HCl)_2PtCl_4$. Kryställchen. Schmelzp.: 220—221°. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{14}H_{14}ON_4.HNO_3$. Weisse Blättchen. Schmelzp.: 207° bis 208° (unter Zersetzung). Schwer löslich in kaltem, löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, unlöslich in Aether. — Pikrat $C_{14}H_{14}ON_4.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 254° unter Zersetzung. Löslich in warmem Wasser.

4-Oxybenzalaminoguanidin $HN:C(NH_2).NH.N:CH.C_6H_4.OH$ *s. Spl. Bd. III, S. 62.*

Pikrat des Vanillylidenamino-Phenylguanidins $C_{15}H_{16}O_2N_4.C_6H_3O_7N_3 = HN:C(NH_2)[N(C_6H_5).N:CH.C_6H_3(OH)(O.CH_3)].C_6H_3O_7N_3$. *B.* Auf Zusatz von Pikrinsäure zu dem aus 8 g Amino-phenylguanidin-Nitrat (Hptw. Bd. IV, S. 1222) und 5,7 g Vanillin in Alkohol mittels etwas HNO_3 entstehenden unreinen syrupösen entsprechenden Nitrat nach Verdünnung mit viel Wasser (P., Ri., *G.* **31** I, 532). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 234° unter Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in warmem Wasser.

Acetophenon-Aminoguanidin $C_9H_{12}N_4 = HN:C(NH_2).NH.N:C(CH_3)(C_6H_5)$. *B.* Durch Condensation von Acetophenon mit Aminoguanidinnitrat in alkoholisch-wässeriger Lösung mittels KOH (Wedekind, Bronstein, *A.* **307**, 304). — Farblose Blätter (aus 60%igem Alkohol). Schmelzp.: 182,5°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin. Die alkoholische Lösung wird durch $AgNO_3$ gefällt. Acetophenonaminoguanidin kuppelt nicht mit neutraler Diazolösung aus m-Nitranilin, es

entsteht dabei ein in feinen gelblich weissen Prismen krystallisirendes, bei 102—103° schmelzendes Reactionsproduct.

Acetophenon-Amino-phenylguanidin $C_{15}H_{16}N_4 = HN:C(NH_2)[N(C_6H_5).N:C(CH_3).C_6H_5]$. *B.* Aus 8 g Amino-phenylguanidin-Nitrat (Hptw. Bd. IV, S. 1222) und 4,5 g Acetophenon in wässerig-alkoholischer, mit HNO_3 angesäuerter Lösung (PELLIZZARI, RICKARDS, *G.* **31** I, 535). — $C_{15}H_{16}N_4.HNO_3$. Farblose Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 181° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol. — Pikrat $C_{15}H_{16}N_4.C_6H_3O_7N_3$. Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 220—221° (unter Zersetzung).

S. 1223, Z. 17 v. u. statt: „**Naphtochinonguanidin**" *lies:* „**Naphtochinonaminoguanidin**".

Furfurol-Amino-phenylguanidin $C_{12}H_{12}ON_4 = HN:C(NH_2)[N(C_6H_5.)N:CH.C_4H_3O]$. *B.* Man fügt zu einer Lösung von 8 g Amino-phenylguanidin-Nitrat (Hptw. Bd. IV, S. 1222) in wenig Wasser 3,6 g frisch destillirtes Furfurol und 3 Tropfen verdünnter Salpetersäure (PELLIZZARI, RICKARDS, *G.* **31** I, 528). — $(C_{12}H_{12}ON_4.HCl)_2PtCl_4$. Schmelzpunkt: 207° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $C_{12}H_{12}ON_4.HNO_3$. Weisse prismatische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 171° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in Aether, unlöslich in Ligroïn. — Pikrat $C_{12}H_{12}ON_4.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 218° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Amino-Diphenylguanidin s. Spl. Bd. II, S. 161.
Amino-Ditolylguanidine s. Spl. Bd. II, S. 250, 268.

Dibenzoyl-p-Tolyl-phenylaminoguanidin $C_{28}H_{24}O_2N_4 = C_6H_5.N(CO.C_6H_5).NH.C(:NH).N(C_6H_4.CH_3).CO.C_6H_5$. *B.* Aus S-Aethyl-Benzoyl-p-Tolylpseudothioharnstoff und a-Benzoyl-a-Phenylhydrazin in Alkohol (WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* **29**, 81). — Farblose Nadeln. Schmilzt bei 279° unter Aufschäumen. Schwer löslich in Alkohol. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge entsteht 1,5-Diphenyl-3-p-Tolylaminotriazol (S. 941).

Benzilderivat des Amino-Diphenylguanidins $C_{27}H_{22}ON_4 = (C_6H_5.NH)(C_6H_5.N:)C.NH.N:C(C_6H_5).CO.C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen äquimolekularer Mengen Benzil und Amino-Diphenylguanidin auf etwas über 100° (BUSCH, ULMER, *B.* **35**, 1720). — Gelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 163—164°. Ziemlich leicht löslich.

***Diphenyl-Anilguanidin, Phenylhydrazoncarbodiphenylamin, Phenylamino-Diphenylguanidin, Benzolhydrazo-Phenylamino-Phenyliminomethan** $C_{19}H_{18}N_4 = C_6H_5.NH.N:C(NH.C_6H_5)_2 = C_6H_5.NH.NH.C(NH.C_6H_5)(:N.C_6H_5)$ (*S. 1224*). *Darst.* Entschwefelte, kalt filtrirte Thiocarbanilidlösung (Benzol) wird mit der berechneten Menge Phenylhydrazin versetzt und das Benzol fast ganz abdestillirt (SCHALL, *J. pr.* [2] **64**, 272 Anm.).

Nitrosoderivat des Benzolazo-Phenylamino-Phenylimino-Methans (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1224) $C_{19}H_{15}ON_5 = C_6H_5.N:N.C(:N.C_6H_5).N(NO).C_6H_5$. *B.* Durch KNO_2 in kalter schwefelsaurer Lösung (SCH., *J. pr.* [2] **61**, 441 Anm.). — Dunkelviolettes Pulver.

Monoacetylirtes Phenylhydrazoncarbodiphenylamin $C_{21}H_{20}ON_4 = C_6H_5.NH.N(C_2H_3O).C(NH.C_6H_5)(:N.C_6H_5)$. *B.* Aus b-Acetyl-a-Phenylhydrazin und Carbodiphenylimid durch ½-stdg. Zusammenschmelzen bei 160—200° (SCHALL, BÜHLER, *J. pr.* [2] **58**, 463). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 157°. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150° wird die Acetylgruppe abgespalten, durch Luftoxydation bildet sich wahrscheinlich Benzolazo-Phenylamino-Phenyliminomethan (Hptw. Bd. IV, S. 1224).

Tribromderivat des monoacet. Phenylhydrazoncarbodiphenylamins $C_{21}H_{17}ON_4Br_3$. *B.* Entsteht durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf eine Eisessiglösung der Acetylbase (s. o.); das durch Wasser ausgeschiedene Bromid wird mit Alkohol ausgekocht und aus heissem Eisessig umkrystallisirt (SCH., B., *J. pr.* [2] **58**, 463). — Schmelzp.: 227°.

Monobenzoylirtes Phenylhydrazoncarbodiphenylamin $C_{26}H_{22}ON_4 = C_6H_5.NH.N(C_7H_5O).C(NH.C_6H_5)(:N.C_6H_5)$. *B.* Aus symm. b-Benzoyl-a-Phenylhydrazin und Carbodiphenylimid durch Zusammenschmelzen bei 160—200° (SCH., B., *J. pr.* [2] **58**, 463). — Weisse Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 110—111°.

Verbindung $C_{26}H_{22}N_4$ (?). *B.* Nebenproduct der Einwirkung von Carbodiphenylimid und a-Benzoyl-b-Acetylphenylhydrazin (SCH., *J. pr.* [2] **61**, 440). — Gelbe Nadeln aus Alkohol.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1224, Z. 23 v. u. als **s-Bis-Diphenylformamidylphenylhydrazin** $C_{32}H_{28}N_6$ *aufgeführte Verbindung* („WESSEL's Dicarbobase") *hat die Zusammensetzung* $C_{26}H_{21}N_5$ (*Schall, J. pr.* [2] **64**, 268) *und ist wahrscheinlich:*

$$\begin{array}{c} C_6H_5.N—NH \\ \textbf{Tetraphenylguanazol}\ C_6H_5.N:C \quad C:N.C_6H_5 \\ N.C_6H_5 \end{array}$$

(BUSCH, ULMER, *B.* **35**, 1718). *B.* Man mischt 2 Mol.-Gew. Carbodiphenylimid und 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Benzol, dunstet ab und erhitzt den Rückstand bis ca. 190° (SCH., *J. pr.* [2] **64**, 268). Aus Carbodiphenylimid und dem S-Methyläther des 2,4-Diphenylthiosemicarbazids (unter Abspaltung von Methylmercaptan) (SCH., *J. pr* [2] **64**, 268). — Zur *Darst.* vgl: SCH., *J. pr.* [2] **61**, 440. — Geht durch CS_2 in 1,4-Diphenyl-3-Phenylamino-Triazolthion (?) (s. u.) über. Reagirt ähnlich den aromatischen Guanidinen. — $C_{26}H_{21}N_5.HCl$. — *$(C_{26}H_{21}N_5)_2H_2PtCl_6$. — *Pikrat $C_{26}H_{21}N_5.C_6H_3O_7N_3$.

Nitrosoderivat $C_{26}H_{20}ON_6 = C_{26}H_{20}N_5.NO$. Schmelzp.: 112°. Ist sehr zersetzlich (SCH., *J. pr.* [2] **61**, 441; **66**, 579).

1,4-Diphenyl-3-Phenylamino-Triazolthion $C_{20}H_{16}N_4S = \begin{array}{l} C_6H_5.N——NH \\ SC.N(C_6H_5).C:N.C_6H_5 \end{array}$?

B. Aus „WESSEL's Dicarbobase" (s. o.) durch CS_2 (SCH., *J. pr.* [2] **64**, 270). Aus Diphenyl-Anilguanidin (S. 890) und Diäthyltrithiocarbonat bei 170—200° unter Mercaptanentwickelung (SCH.). — Nädelchen. Schmelzp.: 180°. Löslich in Aether.

***Verbindung** $C_{20}H_{16}ON_4$ (*S 1224, Z 5 v. u.*). Constitution: $C_6H_5.N\!<\!\begin{array}{l}N:C\!<\!\begin{array}{l}NH.C_6H_5\\N.C_6H_5\end{array}\\CO\end{array}$ (?)

B. Aus dem Acetylderivat $C_{22}H_{18}O_2N_4$ (Hptw. Bd. IV, S. 1225, Z. 19 v. o.) durch alkoholisches Kali (SCH., *J. pr.* [2] **61**, 441). Aus Diphenyl-Anilguanidin (S. 890) und $COCl_2$ (SCH.). — Liefert bei der Reduction mit Natrium und Fuselöl einen Körper vom Schmelzpunkt: 218—219° und ein braunes basisches Oel, das beim Stehen einen rosanilinähnlichen Farbstoff absetzt.

S. 1225, Z. 3 v. o. statt: „1184" lies: „1186".

Verbindung $C_{28}H_{26}N_5J = C_{26}H_{20}N_5(CH_3).CH_3J$ (?). *B.* „WESSEL's Dicarbobase" (s. o.) wird mit 1 Mol. CH_3J in Holzgeist oder Toluol auf 100° erhitzt. Ein Theil der Base bleibt unverändert (SCH., *J. pr* [2] **61**, 449; **66**, 576). — Farblose Krystalle aus Weingeist. Schmelzp.: ca. 263° (unter Zersetzung). Wird von Sodalösung langsam angegriffen. Giebt in wässerig-alkoholischer Lösung mit NaOH, NH_3 und KCN Niederschläge. Bei der Behandlung mit Natron entsteht die Verbindung $C_{20}H_{16}ON_4$ (s. o.) und ein Niederschlag (schwere orangefarbene Krystalle, Schmelzp.: 250°).

***Phenylhydrazoncarbodi-p-tolylamin, Phenylamino-Di-p-tolylguanidin (Anildi-p-tolylguanidin)** $C_{21}H_{22}N_4 = C_6H_5.NH.N:C(NH.C_7H_7)_2$ oder $C_6H_5.NH.NH.C(NH.C_7H_7)(:N.C_7H_7)$ (*S. 1225, Z. 9 v. u.*). *B.* Aus Phenylhydrazin und Di-p-tolylguanidin bei 160° (SCHALL, *J. pr.* [2] **61**, 445). — Schmelzp.: 168—170°. Oxydirt sich in siedendem Alkohol, schneller in Gegenwart von HgO zum entsprechenden Azoderivat (s. u.).

Benzolazo-p-Tolylamino-p-Tolylimino-Methan $C_{21}H_{20}N_4 = C_6H_5.N:N.C(NH.C_7H_7):N.C_7H_7$. *B.* Aus Phenylhydrazoncarbodi-p-tolylamin (s. o) durch HgO in siedendem Alkohol (SCH., *J. pr.* [2] **61**, 445). — Tiefrothe Nädelchen. Schmelzp.: 115°.

Nitroderivat des Phenylhydrazoncarbodi-p-tolylamins $C_{21}H_{21}O_2N_5 = C_{21}H_{21}N_4(NO_2)$. *B.* Durch Eisessig-Salpetersäure aus der acetylirten Verbindung (s. u.), neben einem in Alkohol leicht löslichen Körper (SCH., *J. pr.* [2] **61**, 446). — Dunkelrothe Substanz aus Alkohol. Schmelzp.: ca. 208°.

Acetylphenylhydrazoncarbodi-p-tolylamin $C_{23}H_{24}ON_4 = C_6H_5.NH.N(CO.CH_3).C(NH.C_7H_7):N.C_7H_7$ (?). *B.* Aus b-Acetyl-a-Phenylhydrazin und Carbodi-p-tolylimid (SCHALL, *J. pr.* [2] **61**, 446). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 200°.

Dibromderivat $C_{23}H_{22}ON_4Br_2$. *B.* Durch Brom in Eisessig (SCH., *J. pr.* [2] **61**, 446). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 215°.

***Phenylhydrazondicarbodi-p-tolylamin** $C_{36}H_{34}N_6$ (?) (*S. 1226, Z. 1 v. o*). Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 170—171° (SCHALL, *J. pr.* [2] **61**, 446). Beim Erhitzen für sich oder mit Salzsäure bei 200° liefert es Carbodi-p-tolylimid (bezw. Di-p-tolylharnstoff) und Anildi-p-tolylguanidin (s. o.). CS_2 bei 170—180° giebt Tolylsenföl und eine Verbindung vom Schmelzp.: 150—151°. Siedender Alkohol wirkt zersetzend.

Acetylderivat $C_{38}H_{36}ON_6 = C_{36}H_{33}N_6(CO.CH_3)$ (?). *B.* Durch Essigsäureanhydrid (SCH., *J. pr.* [2] **61**, 448). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 156°.

Ia. Hexahydrotetrazin $C_2H_8N_4 = \frac{HN.CH_2.NH}{HN.CH_2.NH}$.

Tetraphenylderivat $C_{26}H_{24}N_4 = \frac{C_6H_5.N.CH_2.N.C_6H_5}{C_6H_5.N.CH_2.N.C_6H_5}$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1496, Z. 4 v. o.*

Tetratolylderivate $C_{30}H_{32}N_4 = \frac{C_7H_7.N.CH_2.N.C_7H_7}{C_7H_7.N.CH_2.N.C_7H_7}$. a) o-Tolylverbindung. *B.* o-Hydrazotoluol wird in 3 Thln. Alkohol heiss gelöst und mit 1 Thl. Formaldehyd geschüttelt. Ausbeute: 70 % der Theorie (RASSOW, RÜLKE, *J. pr.* [2] **65**, 117). — Farblose rhombische (SCHLEGEL) Blättchen aus Benzin. Schmelzp.: 187–188°. Leicht löslich in Benzol, löslich in heissem Alkohol. Oxydirt sich leicht in gelösten Zustand. Wird durch Säuren zersetzt.

b) m-Tolylverbindung. *B.* Die frisch bereitete ätherische Lösung von m-Hydrazotoluol wird mit Alkohol und Formaldehyd versetzt und der Aether abdestillirt (RA., RÜ., *J. pr.* [2] **65**, 121). — Farblose rhombische (SCHLEGEL) Nadeln (aus Aceton durch Wasser). Schmelzp.: 166,5–167,5°. Leicht löslich in kaltem Alkohol und Benzol, löslich in heissem Aether, unlöslich in Wasser. Zersetzt sich leicht mit Mineralsäuren und beim Stehen der Lösungen.

c) p-Tolylverbindung. *B.* Aus p-Hydrazotoluol und Formaldehyd in siedendem Alkohol (RA., RÜ., *J. pr.* [2] **65**, 110). — Schwachgelbe monokline (SCHLEGEL) Blättchen aus Benzin. Schmelzp.: 213–214°. Leicht löslich in kaltem Benzol, heissem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Oxydirt sich in Lösungen leicht. Wird durch Säuren leicht zersetzt.

Ib. 3,6-Dimethyl-Hexahydrotetrazin $C_4H_{12}N_4 = \frac{HN.CH(CH_3).NH}{HN.CH(CH_3).NH}$.

Tetra-p-tolylderivat $C_{32}H_{36}N_4 = \frac{C_7H_7.N.CH(CH_3).N.C_7H_7}{C_7H_7.N.CH(CH_3).N.C_7H_7}$. *B.* Aus p-Hydrazotoluol und 3 Mol. Acetaldehyd beim Schütteln mit 3 Thln. Alkohol (RASSOW, RÜLKE, *J. pr.* [2] **65**, 114). — Gelbliche rhombische (SCHLEGEL) Prismen aus Ligroïn. Schmelzpunkt: 150–151°. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in heissem Alkohol. Zersetzt sich leicht in Lösungen und mit Mineralsäuren.

B. *Basen $C_nH_{2n+4}N_4$ (*S. 1226–1230*).

Ueber den Einfluss von Substituenten, die sich am Formylkohlenstoffatom und in den Benzolkernen befinden, auf die Ausbeute bei der Oxydation von Formazylverbindungen zu Tetrazoliumbasen vgl.: WEDEKIND, STAUWE, *B.* **31**, 1746.

I. *Base CH_4N_4 = HN:N.CH:N.NH$_2$ (*S. 1226–1227*). (*Zur Nomenclatur vgl. die Bemerkung über den Namen „Formazylbenzol" S. 993–994*).

*Formazan, Formazylwasserstoff $C_{13}H_{12}N_4$ = C_6H_5.N:N.CH:N.NH.C_6H_5 (*S. 1226*). *B.* Aus Dichlormethylformamidin-Chlorhydrat und Phenylhydrazin in Benzol, neben Anilin, Salmiak und etwas N,N'-Phenylanilinoformamidin (DAINS, *B.* **35**, 2502). Aus Formazylcarbonsäure (S. 893) durch siedendes Chinolin oder siedendes alkoholisches Kali (BAMBERGER, WHEELWRIGHT, *J. pr.* [2] **65**, 131). Aus Formazylcarbonsäureester (S. 893) durch conc. Salzsäure (B., W.). Aus Acetylformazan (s. u.) durch methylalkoholisches Kali (B., W.). — Blaurothe Nadeln aus Benzol-Ligroïn. Schmelzp.: 119–120° (B., W.). Mit Wasserdampf langsam flüchtig. — Ag.$C_{13}H_{11}N_4$. Röthlich-schwarzer Niederschlag aus dem Filtrat der Silbernitratverbindung (Hptw. Bd. IV, S. 1226) durch NH_3.

*Nitroformazan $C_{13}H_{11}O_2N_5$ = NO_2.C(N:N.C_6H_5):N.NH.C_6H_5 (*S. 1226*). *B.* Aus Nitroformaldehydphenylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 1374) durch Selbstzersetzung, Einwirkung von Säuren oder von Diazobenzol (B., SCHMIDT, *B.* **34**, 578). Aus Diazobenzol und Nitromethan in alkalischer Lösung, neben zahlreichen anderen Producten (B., SCH., LEVINSTEIN, *B.* **33**, 2043). — *Darst.:* B., SCH., L., *B.* **33**, 2059.

*Acetylderivat, Acetylformazan $C_{15}H_{14}ON_4$ = C_6H_5.N(CO.CH_3).N:CH.N:N.C_6H_5 (*S. 1226*). *B.* Durch Erhitzen von Formazylcarbonsäure (S. 893) mit Eisessig + Essigsäureanhydrid (B., W., *J. pr.* [2] **65**, 130). Durch Acetylirung von Formazylwasserstoff (*s. o.*) (B., W.).

Carbanilsäurederivat $C_{20}H_{17}ON_5 = C_6H_5.N(CO.NH.C_6H_5).N:CH.N:N.C_6H_5$. *B.* Aus Formazylwasserstoff (S. 892) und Phenylisocyanat in Aether (BUSCH, FREY, *B.* **36**, 1864). — Gelbrothe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). Schmelzp.: 178° (unter Zersetzung). Leicht löslich in siedendem Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol, ziemlich schwer in Aether. Lösung in verdünnter Natronlauge dunkelroth. Liefert beim Kochen mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure 2,4-Diphenylsemicarbazid.

Di-p,p'-methylformazylwasserstoff $C_{15}H_{16}N_4 = CH_3.C_6H_4.NH.N:CH.N:N.C_6H_4.CH_3$. Rothbraune Nadeln aus Benzol-Ligroïn. Schmelzp.: 105° (unter Gasentwickelung) (BUSCH, FREY, *B.* **36**, 1373).

Carbanilsäurederivat $C_{22}H_{21}ON_5 = CH_3.C_6H_4.N(CO.NH.C_6H_5).N:CH.N:N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Di-p,p'-methylformazylwasserstoff (s. o.) und Phenylisocyanat (B., F., *B.* **36**, 1373). — Gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 184—185° (unter Aufschäumen). Leicht löslich in warmem Benzol, ziemlich schwer in Aether, löslich in siedendem Alkohol. Liefert beim Kochen mit Alkohol + verdünnter Schwefelsäure 2-p-Tolyl-4-Phenylsemicarbazid.

2. *Base $C_2H_6N_4$ (*S. 1227*).

***Methylformazyl** $C_{14}H_{14}N_4 = CH_3.C(:N.NH.C_6H_5).N:N.C_6H_5$ (*S. 1227*). *B.* Bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Acetaldehydphenylhydrazon (BAMBERGER, PEMSEL, *B.* **36**, 54, 87). Wurde einmal erhalten beim Hinzufügen conc. Salzsäure zu einer gekühlten Lösung von Benzolazoäthan in der gleichen Menge Isoamylnitrit (B., P., *B* **36**, 54). — Schmelzp.: 123—123,5° (corr.).

*Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n+2}N_4$ (*S. 1227—1228*).

1. *Säure $C_2H_4O_2N_4 = (HN:N.)(H_2N.NH:)C.CO_2H$ (*S. 1227—1228*).

***Formazylameisensäure, Formazylcarbonsäure** $C_{14}H_{12}O_2N_4 = (C_6H_5.N:N.)(C_6H_5.NH.N:)C.CO_2H$ (*S. 1227—1228*). *B.* Aus Formazylcyanid (s. u.) beim 1½-stdg. Kochen mit der berechneten Menge Kalilauge am Rückflusskühler (WEISSBACH, *J. pr.* [2] **67**, 401). — *Darst.* Der Aethylester (s. u.) wird, in heissem Alkohol gelöst, mit 33%iger Natronlauge erwärmt, bis eine Probe mit Wasser klar bleibt (BAMBERGER, WHEELWRIGHT, *J. pr.* [2] **65**, 127). — Kirschrothe blauglänzende Nädelchen. Schmelzp.: 163° (W.).

***Aethylester** $C_{16}H_{16}O_2N_4 = C_{14}H_{11}N_4O_2.C_2H_5$ (*S. 1228*). *Darst.* Die Diazoniumlösung aus 178,7 g Anilin, 132,5 g $NaNO_2$ und 455 g Salzsäure wird mit einer Lösung von 750 g Aetzkali in 7500 g Wasser verrührt; dazu giebt man bei 0 bis + 3° eine frische kalte Lösung von 125 g Acetessigester in 2500 ccm 10%iger Kalilauge. Das sich abscheidende Harz wird mit Eiswasser gewaschen (B., W., *J. pr.* [2] **65**, 125).

***Nitril, Formazylcyanid** $C_{14}H_{11}N_5 = (C_6H_5.N:N.)(C_6H_5.NH.N:)C.CN$ (*S. 1228*). *B.* Bei Einwirkung von 2 Mol. Benzoldiazoniumchloridlösung auf 1 Mol. Cyanessigsäure (Spl. Bd. I, S. 677) (WE., *J. pr.* [2] **67**, 400). — Schmelzp.: 158°. Liefert mit KOH die Formazylcarbonsäure (s. o.).

p-Methylformazylcarbonsäuren s. *Hptw. Bd. IV, S. 1241, Z. 25—8 v. u.*

p-Chlor-p'-Methylformazylcarbonsäurementhylester $C_{25}H_{31}O_2N_4Cl = (C_6H_4Cl)(CH_3.C_6H_4)N_4HC.CO_2.C_{10}H_{19}$. Schmelzp.: 145—147° (LAPWORTH, *P. Ch. S.* Nr. 267).

p-Brom-p'-Methylformazylcarbonsäurementhylester $C_{25}H_{31}O_2N_4Br = (C_6H_4Br)(CH_3.C_6H_4)N_4HC.CO_2.C_{10}H_{19}$. Schmelzp.: 149—151° (L., *P. Ch. S.* Nr. 267).

p,p'-Dimethylformazylcarbonsäurementhylester $C_{26}H_{34}O_2N_4 = \begin{matrix} CH_3.C_6H_4.N{=}N \\ CH_3.C_6H_4.NH.N \end{matrix}{>}C.CO_2.C_{10}H_{19}$. Rothe Krystalle mit blauem Reflex. Schmelzp.: 134° bis 136° (L., *P. Ch. S.* Nr. 267).

Cycloformazylcarbonsäureäthylester, Dehydroformazylcarbonsäureäthylester $\begin{matrix} C_6H_4.N{=}N \\ C_6H_4.NH.N \end{matrix}{>}C.CO_2.C_2H_5$ s. *Hptw. Bd. IV, S. 1291.*

***Säuren** $C_{15}H_{12}O_3N_4$ (*S. 1228*). a) ***Formazylglyoxylsäure** $C_6H_5.NH.N:C(N_2.C_6H_5).CO.CO_2H$ (*S. 1228*). *Darst.* Benzoldiazoniumchlorid wird in kalte 10%ige Kalilauge (3 Mol.-Gew.) eingerührt und dann zu einer kalten Lösung von 1 Mol.-Gew. Brenztraubensäure (Spl. Bd. I, S. 235—236), gelöst in 3 Mol.-Gew. wässerigem Kali, eingerührt; vom nebenher entstehenden Benzolazoformazan (Hptw. Bd. IV, S. 1492) wird abgesaugt und das kalte Filtrat mit H_2SO_4 angesäuert (BAMBERGER, MÜLLER, *J. pr.* [2] **64**, 203). — Alkalien lösen mit orangerother, conc. Mineralsäuren mit tiefvioletter Farbe. — $Ag_2.C_{15}H_{10}O_3N_4$. Schwarzes grünlichschimmerndes Pulver. Verpufft in der Hitze. — $Cu_2(C_{15}H_{10}O_3N_4)_2$. *B.* Durch Cupriacetat.

[illegible]

B 1236 Z. II ● ● Die Strukturformel muss lauten $CH_3 \cdot C \cdot C \langle {N \cdot NH \cdot C_6H_5 \atop N : N \cdot C_6H_5}$

C. *Basen $C_nH_{2n-2}N_4$ (S 1231–1242).

1. *Tetrazol $CH_2N_4 = HC \langle {N \cdot NH \atop N \cdot N} = HC \langle {N - N \atop NH \cdot N}$ (S 1231–1233). Ist monomolekular (Wernerion B 31, 330). Zur Constitution vgl.: Freund, Paradies, B. 34, 3110). — B. Durch Behandeln von Tetrazolthiol (S. 855) mit Salpetersäure (D: 1,12) (F., P., B. 34,

3118, 3122). Durch Oxydation von 1-(N)-Aminophenyltetrazol (s. u.) mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung (F., P.). Durch Oxydation von Naphtetrazol (S. 949) mit $KMnO_4$ in essigsaurer Lösung und Kochen der Lösung mit verdünnter Salpetersäure bis zum Aufhören der CO_2-Entwickelung (MARCKWALD, MEYER, *B.* **33**, 1893). Neben einer sehr unbeständigen Carbonsäure, durch Oxydiren einer alkalischen Benztetrazolcarbonsäure-Lösung (S. 938) mit $KMnO_4$ (MA., RUDZIK, *B.* **36**, 1115).

S. 1231, Z. 22 v. o. statt: „$C_7H_5N_4$" lies: „$C_7H_6N_4$".

1-(N)-Phenyltetrazol $C_7H_6N_4 = HC\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{N\text{——}N}{N(C_6H_5)}\!>\!N$. (*Verschieden von dem im Hptw. Bd. IV, S. 1231, Z. 22 v. o. aufgeführten Phenyltetrazol.*) *B.* Durch Einwirkung von Chromsäure auf in Eisessig gelöstes 1-Phenyl-5-Thiontetrazolin (Hptw. Bd. IV, S. 1232) (FREUND, PARADIES, *B.* **34**, 3120). — Krystalle (aus Alkohol + Wasser). Schmelzp.: 65—66°. Leicht löslich in Alkoholen, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroïn, unlöslich in Wasser.

1-(N)-Nitrophenyltetrazol $C_7H_5O_2N_5 = HC\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{N\text{———}N}{N(C_6H_4.NO_2)}\!>\!N$. *B.* Durch Kochen von 1 g 1-(N)-Phenyltetrazol (s. o.) mit 10 g rauchender Salpetersäure (F., P., *B.* **34**, 3121). — Krystalle (aus Eisessig + wenig Wasser). Schmelzp.: 205° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Aceton, schwerer in Alkoholen, schwer in Benzol und Aether, unlöslich in Wasser und Ligroïn.

1-(N)-Aminophenyltetrazol $C_7H_7N_5 = HC\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{N\text{———}N}{N(C_6H_4.NH_2)}\!>\!N$. *B.* Durch Reduction von 1-(N)-Nitrophenyltetrazol (s. o.) mit $SnCl_2$ + rauchender Salzsäure (F., P., *B.* **34**, 3121). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp: 155°. Wird in schwefelsaurer Lösung von $KMnO_4$ zu Tetrazol oxydirt.

Tetrazolol(5) $CH_2ON_4 = HO.C{:}N_4H$. *B.* Durch Schmelzen von tetrazol-C-sulfonsaurem Kalium (vgl. S. 896) mit Aetzkali (FREUND, PARADIES, *B.* **34**, 3119). — Krystalle (aus Aceton oder Wasser). Schmelzp.: 254°. Löslich in Wasser, Alkoholen und Aether. — $Ag_2.CON_4$. Weisse, gegen Stoss und Schlag indifferente Masse, die beim Erwärmen heftig explodirt.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1231, Z. 20 v. u. als **Diphenylisotetrazolon** *aufgeführte* **Verbindung** *$C_{13}H_{10}ON_4$ hat vielleicht die Constitution* $C_6H_5.N{:}N.C(NO){:}N.C_6H_5$(?). *B.* Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf 1,4-Diphenylthiosemicarbazid (BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 824).

Diphenyl-Oxytetrazoliumhydratbetaïn $C_{13}H_{10}ON_4 = C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{N.N.C_6H_5}{N{:}N.C_6H_5}$ (mit $\overset{|}{O}$ an C und Ringschluss O—N). *B.* Durch Zersetzung von Nitroformazan (S. 892) mit Alkali (BAMBERGER, *C.* **1898** II, 1050). — Weisse Nadeln. Explodirt bei 174°. Von bitterem Geschmack und neutraler Reaction. Kalium-Dichromat und -Permanganat, sowie Gold- und Platin-Chlorid und Pikrinsäure geben unlösliche Salze.

Dibenzyl-Oxytetrazol, Benzyl-Oxytetrazolbenzyläther $C_{15}H_{14}ON_4 = C_6H_5.CH_2.O.C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{N\text{——}N}{N(C_7H_7).N}$. *B.* Beim Kochen von Nitroso-α-Dibenzyl-Aminotetrazol (Spl. zu Bd. IV, S. 1312) mit Wasser (THIELE, INGLE, *A.* **287**, 258). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 106°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Säuren und Alkalien.

Tetrazolthiol(5) $CH_2N_4S = HS.C{:}N_4H$. *B.* Durch Kochen von Methylmercaptotetrazol (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure (D: 2,0) + etwas Eisessig (FREUND, PARADIES, *B.* **34**, 3117). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 205° (unter Zersetzung). Leicht löslich. — $Na.CHN_4S$. Krystallisirt aus Alkohol mit Krystallalkohol, aus Wasser mit $1^1/_2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol.

S-Methyläther, Methylmercaptotetrazol $C_2H_4N_4S = CH_3.S.C{:}N_4H$. *B.* Durch Zufügen von Normal-Salzsäure zu einer mit Natriumnitrit versetzten wässerigen Lösung von **S-Methylthiosemicarbazid-Chlorhydrat** (F., P., *B.* **34**, 3115). — Rhombische Prismen aus Wasser, die bei 144° sintern und bei 151° unter Zersetzung schmelzen. Löslich in Alkalien. — $Ag.C_2H_3N_4S$. Verpufft beim Erhitzen über freier Flamme. Schmilzt noch nicht bei 260°. — $Cu(C_2H_3N_4S)_2$. Grüner Niederschlag. Entfärbt sich bei 230°. Verpufft beim Erhitzen über freier Flamme.

Methylsulfontetrazol $C_2H_4O_2N_4S = CH_3.SO_2.C{:}N_4H$. *B.* Durch Einwirkung 3%iger $KMnO_4$-Lösung auf in heissem Wasser gelöstes Methylmercaptotetrazol (s. o.) (F., P., *B.* **34**, 3116). — Krystalle aus Alkohol. Sintert bei 110° und ist bei 120° völlig geschmolzen. Leicht löslich. — $K.C_2H_3O_2N_4S$. Krystalle (aus Alkohol + Aether). Zersetzt sich bei

---

☛ **Berücksichtigung der Litteratur für den IV. Ergänzungsband.**
Schlusstermin für die vollständige Berücksichtigung der Litteratur: **1. Juli 1903**.
Eine weitere Berücksichtigung der Litteratur während des Druckes findet nicht statt.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

ERGÄNZUNGSBÄNDE

ZUR DRITTEN AUFLAGE DES

HANDBUCHS

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

F. BEILSTEIN.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT,

REDIGIRT VON

PAUL JACOBSON.

EINUNDSECHZIGSTE LIEFERUNG

(ERGÄNZUNGSBAND IV, LIEFERUNG 15).

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

COMMISSIONSVERLAG VON LEOPOLD VOSS IN HAMBURG.

1906.

250°. Verpufft beim Erbitzen über freier Flamme sehr heftig. Sehr leicht löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. — Ag. $C_2H_2O_2N_4S$. Amorph.

Tetrazol-C(5)-Sulfonsäure $CH_2O_3N_4S = HO_3S.C\!:\!N_4H$. *B.* Durch Oxydation von Tetrazolthiol (S. 895) mit $2\frac{1}{2}$%iger $KMnO_4$-Lösung (F., P., *B.* **34**, 3119). — Nadeln. Aeusserst zerfliesslich. Durch Schmelzen mit KOH entsteht Tetrazolol (S. 895). — Baryumsalz. Krystalle. Schwer löslich in Wasser. — Silbersalz $Ag_2.CO_3N_4S$.

N-Phenylderivate des Tetrazolthiols(5) und der Tetrazol-5-Sulfonsäure *s. Hptw. Bd. IV, S. 1232, Z. 2 v. u. bis S. 1233, Z. 24 v. o.*

****Aminotriazsulfol*** $CH_2N_4S = H_2N.C{<}\begin{smallmatrix}N.N\\ \ddot{}\\ S.N\end{smallmatrix}$ (*S. 1232*). Beim Erwärmen mit conc. Salzsäure oder bei der Einwirkung alkoholischer Bromlösung entsteht Thiocyanamid (s. u.) (Freund, Schauder, *B.* **29**, 2504).

Thiocyanamid CH_2N_2S. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von Aminotriazsulfol mit conc. Salzsäure (F., Sch., *B.* **29**, 2504). Das Hydrobromid entsteht beim Hinzufügen einer alkoholischen Bromlösung zu Aminotriazsulfol (2 g), suspendirt in 10 ccm absolutem Alkohol (F., Sch.). — Sehr zersetzlicher flockiger Niederschlag. — $CH_2N_2S.HCl$. Nadeln aus conc. Salzsäure; Tafeln aus Wasser. Zersetzt sich bei 186°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und conc. Salzsäure — $(CH_2N_2S.HCl)_2PtCl_4$. Goldgelbe Würfel. Zersetzt sich gegen 165°. — $CH_2N_2S.HBr$. Krystalle. Schmelzp.: 190° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser.

Methylthiocyanamid $C_2H_4N_2S = CHN_2S.CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von Methylaminotriazsulfol (Hptw. Bd. IV, S. 1232) mit conc. Salzsäure (F., Schwarz, *B.* **29**, 2499). — Unbeständig. — $C_2H_4N_2S.HCl$. Nadeln. Aeusserst leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

2. *Basen $C_2H_4N_4$ (*S. 1233—1237*).

1) ****N-Dihydrotetrazin*** $CH{<}\begin{smallmatrix}N.NH\\ NH.N\end{smallmatrix}{>}CH$ (*S. 1233—1234*) und ***C-Dihydrotetrazin*** $CH_2{<}\begin{smallmatrix}N:N\\ N:N\end{smallmatrix}{>}CH_2$ *s. Spl. Bd. I, S. 846.*

N-Phenylthiocarbinyl-N-Dihydrotetrazin $C_9H_9N_5S$ = $C_6H_5.NH.CS.N{<}\begin{smallmatrix}CH:N\\ N:CH\end{smallmatrix}{>}NH$. *B.* Aus s-N-Dihydrotetrazin und Phenylsenföl (Ruhemann, Stapleton, *Soc.* **81**, 262). — Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 153—154°.

Oxydihydrotetrazin $HO.C{<}\begin{smallmatrix}N{-\!\!-}N\\ NH.NH\end{smallmatrix}{>}CH$ s. **Methenylcarbohydrazid**, *Spl. Bd. I, S. 830.*

p-Urazin $CO{<}\begin{smallmatrix}NH.NH\\ NH.NH\end{smallmatrix}{>}CO$ *s. Spl. Bd. I, S. 831.*

1-Phenyl-4,5-Dibenzylurazin $CO{<}\begin{smallmatrix}N(C_6H_5){-\!\!-\!\!-}NH\\ N(C_7H_7).N(C_7H_7)\end{smallmatrix}{>}CO$ *s. S. 541.*

3) ****4(5)-Amino-1,2,3-Triazol*** $\begin{smallmatrix}C(NH_2):CH\\ HN{-}N{=}N\end{smallmatrix} = \begin{smallmatrix}C(NH_2).CH\\ N.NH.N\end{smallmatrix} = \begin{smallmatrix}C(NH_2):CH\\ N{=}N{-}NH\end{smallmatrix}$ u. s. w. (*S. 1234—1235*). **1-Phenyl-5-Amino-1,2,3-Triazol** $C_8H_8N_4 = \begin{smallmatrix}C(NH_2):CH\\ C_6H_5.N{-}N{=}N\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Erhitzen der 4-Carbonsäure (S. 904) über den Schmelzpunkt und Extrahiren der isonitrilartig riechenden Masse mit Alkohol (Dimroth, *B.* **35**, 4060). — Blätterige Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 139°. Leicht löslich in Alkohol und verdünnter Salzsäure, schwer in kaltem Wasser.

4) ***3(5)-Amino-1,2,4-Triazol*** $\begin{smallmatrix}N{-\!\!-}NH\\ H_2N.C.N:CH\end{smallmatrix} = \begin{smallmatrix}NH{-}N\\ H_2N.C:N.CH\end{smallmatrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Formylaminoguanidinnitrat und Sodalösung, sowie aus 5-Aminotriazolcarbonsäure(3) (S. 904) beim Erhitzen auf 182—185° oder bei längerem Kochen mit Essigsäure (Thiele, Manchot, *A.* **303**, 45). — Krystallinische Krusten (aus Essigäther). Schmelzpunkt: 159°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, sehr wenig in Essigester, fast unlöslich in Aceton und Aether. Sublimirt beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt unter theilweiser Zersetzung (NH_3-Entwickelung). Besitzt schwaches Reductionsvermögen. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung entsteht Azotriazol. — $C_2H_4N_4.HNO_3$. Schmelzp.: 174° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_2H_4N_4.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 227—228° (unter Zersetzung).

Inhaltsverzeichniss der sechzigsten Lieferung,

entsprechend Bd. IV, S. 1176—1237 des Hauptwerkes.

Verzeichniss der vorkommenden Abkürzungen.

1. Abkürzungen der Litteratur-Quellen.

A. = LIEBIG's Annalen der Chemie.
A. ch. = Annales de chimie et de physique.
Am. = American chemical Journal.
Am. Soc. = Journal of the american chem. Society.
A. Pth. = Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie.
Ar. = Archiv der Pharmacie.
B. = Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
B. Ph. P. = Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie.
Bl. = Bulletin de la société chimique de Paris.
C. = Chemisches Centralblatt.
C. r. = Comptes rendus de l'Académie des sciences.
Ch. I. = Chemische Industrie.
Ch. Z. = Chemiker Zeitung.
Chem. N. = Chemical News.
D. = DINGLER's polytechnisches Journal.
D.R.P. = Patentschrift des Deutschen Reiches
El. Ch. Z. = Elektrochemische Zeitschrift.
Fr. = (FRESENIUS') Zeitschrift für analytische Chemie.
Frdl. = FRIEDLAENDER's Fortschritte der Theerfarbenfabrikation (Berlin, Springer).
G. = Gazzetta chimica italiana.
H. = (HOPPE-SEYLER's) Zeitschrift für physiologische Chemie.
J. = Jahresbericht der Chemie.
J. pr. = Journal für praktische Chemie.
J. Th. = Jahresbericht der Thierchemie.
L. V. St. = Landwirthschaftliche Versuchs-stationen.
M. = Monatshefte für Chemie.
P. C. H. = Pharmaceutische Centralhalle.
P. Ch. S. = Proceedings of the chemical Society.
Ph. Ch. = Zeitschrift für physikalische Chemie.
R. = Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas
R. A. L. = Atti della reale Accademia dei Lincei (Rendiconti).
Soc. = Journal of the chemical society of London.
W. = WIEDEMANN's Annalen der Physik.
Z. = Zeitschrift für Chemie.
Z. a. Ch. = Zeitschrift für anorganische Chemie.
Z. Ang. = Zeitschrift für angewandte Chemie
Z. B. = Zeitschrift für Biologie.
Z. El. Ch. = Zeitschrift für Elektrochemie.
Z. Kr. = Zeitschrift für Krystallographie.
[illegible] = Journal der russischen chemischen Gesellschaft

2. Fernere Abkürzungen.

a. = unsymmetrisch.
B. = Bildung.
conc. = concentrirt.
corr. = corrigirt.
D. = Dichte.
D^{16} = Dichte bei 16°.
D^{16}_{4} = Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser v. 4°.
Darst. = Darstellung.
Hptw. = Hauptwerk (3. Aufl. v. BEILSTEIN's Handb. der organ. Chemie).
i. D. = im Dampf.
K = Elektrolytische Dissociationsconstante.
Kp = Siedepunkt.
Kp_{740} = Siedepunkt unter einem Drucke von 740 mm.
n (in Verbindung mit Namen) = normal.
n (in Verbindung mit Zahlen) = Brechungscoëfficient.
% = Procent.
%*ig* = procentig.
rac. = racemisch.
s. = symmetrisch.
s. o. = siehe oben.
s. u. = siehe unten.
Schmelzp. = Schmelzpunkt.
Spl. = Supplement (Ergänzungsband).
V. = Vorkommen.
v. = benachbart.
verd. = verdünnt.
m = meta.
o = ortho.
p = para.

Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk

(BEILSTEIN's Handbuch der organischen Chemie. III. Auflage.)

1. Ein „*Stern*" * vor dem Namen der Verbindung (im Ergänzungsband) bedeutet, dass die Verbindung schon im Hauptwerk an der entsprechenden Stelle beschrieben ist.

2. Die in *Klammern gesetzten, cursiv gedruckten Zahlen* hinter den mit * bezeichneten Verbindungen im Ergänzungsbande geben die Seite an, auf welcher die gleiche Verbindung im entsprechenden Bande des Hauptwerks zu finden ist.

3. Findet man im Texte eine *geschweifte Klammer:* {..}, so bedeutet dies, dass die an die Klammer sich unmittelbar anschliessenden Angaben nur Ergänzungen zu denjenigen Sätzen des Hauptwerkes sind, welche durch die innerhalb der Klammer aufgeführten Stichworte bezeichnet sind.

4. In den *Seitenüberschriften* findet man in fetter Cursivschrift innerhalb geschweifter Klammern diejenigen Seiten des Hauptwerkes angegeben, zu welchen die auf der betreffenden Seite des Ergänzungsbandes befindlichen Ergänzungen gehören.

5. *Berichtigungen zum Hauptwerk* sind in Cursiv-Schrift gesetzt.

1-Phenyl-5-Iminotriazolin $C_8H_8N_4 = \frac{C_6H_5.N\text{—}N}{HN:C.NH.CH}$. *B.* Bei etwa 1-stdg. Kochen von 4 g des Amino-phenylguanidin-Nitrats (Hptw. Bd. IV, S. 1222) mit 1,24 g Natriumformiat und 10 ccm krystallisirter Ameisensäure (PELLIZZARI, RONCAGLIOLO, *G.* **31** I, 524). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 157°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — $(C_8H_8N_4.HCl)_2PtCl_4$. Schmelzp.: 197°. — $C_8H_8N_4.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 175°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol.

1-Phenyl-3-Iminotriazolin $C_8H_8N_4 = \frac{NH.N.C_6H_5}{HN:C.N:CH}$. *B.* Aus Phenylaminoguanidin (S. 888) und Oxalester bei langem Erhitzen (CUNEO, *G.* **29** I, 105). Phenylaminoguanidinchlorhydrat und Natriumformiat werden in Ameisensäurelösung 6—7 Stunden erhitzt. (C.). Aus 1-Phenyl-3-Iminotriazolidon(5) (S. 898) durch Erhitzen mit P_2S_5 (C., *G.* **29** I, 15). — Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 150°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_8H_8N_4.HCl + 2H_2O$. Monokline (FERRO, *Z. Kr.* **32**, 528) Nadeln aus Salzsäure. Schmelzp.: 187°. — $(C_8H_8N_4.HCl)_2PtCl_4, 2H_2O$. Orangerothe Blätter aus Salzsäure, welche durch Kochen mit Wasser oder Erhitzen auf 200° in das amorphe Tetrachloroplato-Phenyliminotriazolin $(C_8H_8N_4)_2PtCl_4$ übergehen. — $C_8H_8N_4.HNO_3$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 181°. — Pikrat $C_8H_8N_4.C_6H_3O_7N_3$. Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 220°.

N-Nitrosoderivat $C_8H_7ON_5 = \frac{N(NO).N.C_6H_5}{HN:C.N{=}CH}$. *B.* Aus Phenyl-Iminotriazolin (s. o.) und Isoamylnitrit in alkoholischer Lösung (C., *G.* **29** I, 22). — Gelbliche Kryställchen. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Monobrom-Phenyl-iminotriazolin $C_8H_7N_4Br$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-Iminotriazolin (s. o.) durch Brom in Eisessiglösung und Behandeln mit Wasser (C., *G.* **29** I, 30). — Orangegelbe Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 196°.

1-Phenyl-2-Methyl-3-Iminotriazolin $C_9H_{10}N_4 = \frac{CH_3.N\text{—}N.C_6H_5}{HN:C.N:CH}$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-Iminotriazolin (s. o.) und CH_3J in Methylalkohol im Rohre, neben der Dimethylverbindung (s. u.) (C., *G.* **29** I, 25). — Oelig. — $C_9H_{10}N_4.HJ.H_2O$. Orangegelbe Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 170°. — Pikrat $C_9H_{10}N_4.C_6H_3O_7N_3$. Orangerothe Prismen. Schmelzp.: 184°.

1-Phenyl-2-Methyl-3-Methyliminotriazolin $C_{10}H_{12}N_4 = \frac{CH_3.N\text{—}N.C_6H_5}{CH_3.N:C.N:CH}$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-Iminotriazolin (s. o.) und CH_3J; findet sich in den Mutterlaugen des Jodhydrats der Monomethylverbindung (s. o.) (C., *G.* **29** I, 27). — Oelig. — Pikrat $C_{10}H_{12}N_4.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 201°.

4-Phenyl-3-Anilinotriazol $C_{14}H_{12}N_4 = \frac{HN\text{———}N}{C_6H_5.N:C.N(C_6H_5).CH} = \frac{N\text{———}N}{C_6H_5.NH.C.N(C_6H_5).CH}$. *B.* Durch Erhitzen von saurem oxalsaurem Amino-Diphenylguanidin auf 160° (BUSCH, ULMER, *B.* **35**, 1719). Durch ½-stdg. Erwärmen von Amino-Diphenylguanidin mit Ameisensäure (BU., BAUER, *B.* **33**, 1067). Durch Einwirkung von H_2O_2 auf eine wässerige Lösung vom Kaliumsalz des 3-Phenylimino-4-Phenyl-Triazolthiols(5) (S. 899) (BU., U., *B.* **35**, 1714). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 214°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Chloroform, sehr wenig in Aether und Wasser.

1-Tolyl-3-Iminotriazolin $C_9N_{10}N_4 = \frac{NH\text{—}N.C_7H_7}{HN:C.N:CH}$. a) o-Tolylverbindung. *B.* Analog der p-Tolylverbindung (s. u.) (C., *G.* **29** I, 93). — Nadeln aus Aether. Schmelzpunkt: 122°. — Pikrat. Schmelzp.: 192°.

b) p-Tolylverbindung. *B.* Aus p-Tolylaminoguanidin-Chlorhydrat, Natriumformiat und Ameisensäure (C., *G.* **29** I, 90). — Farblose Nädelchen aus Wasser. Schmelzpunkt: 185°. — $C_9H_{10}N_4.HCl$. Schmelzp.: 225—234°. Prismatisch monokline (F., *Z. Kr.* **32**, 528) Krystalle. — $(C_9H_{10}N_4.HCl)_2PtCl_4$. Nädelchen.

4-p-Tolyl-3-p-Toluidinotriazol $C_{16}H_{16}N_4 = \frac{N\text{———}N}{C_7H_7.NH.C.N(C_7H_7).CH}$. *B.* Durch ½-stdg. Erwärmen von Amino-Di-p-tolylguanidin mit Ameisensäure (BU., BA., *B.* **33**, 1073). — Blättchen. Schmelzp.: 224°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in Benzol und Wasser, fast unlöslich in Aether.

1-Phenyl-2-Acetyl-3-Iminotriazolin $C_{10}H_{10}ON_4 = \begin{array}{c} CH_3.CO.N—N.C_6H_5 \\ HN:C.N:CH \end{array}$. *B.* Aus Phenyl-Iminotriazolin (S. 897) und Essigsäureanhydrid (Cuneo, *G.* **29** I, 24). Durch partielle Verseifung des 1-Phenyl-2-Acetyl-3-Acetyliminotriazolins (s. u.) mittels siedendem Wasser (C.). — Farblose Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: [illegible]°. Unlöslich in CS_2.

4-Phenyl-3-Acetylanilinotriazol (vgl. S. 897) $C_{16}H_{14}ON_4 = \begin{array}{c} N——N \\ (C_6H_5)CH_3.CO)N.C.N(C_6H_5).CH \end{array}$. Nadeln aus Benzol-Petroleumäther. Schmelzp.: 170° bis 171°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether und Wasser (Bu., Ba., *B.* **33**, 1067).

1-Phenyl-2-Acetyl-3-Acetyliminotriazolin $C_{12}H_{12}O_2N_4 = \begin{array}{c} CH_3.CO.N—N.C_6H_5 \\ CH_3.CO.N:C.N:CH \end{array}$. *B.* Aus Phenyl-Iminotriazolin (S. 897) und Essigsäureanhydrid (C., *G.* **29** I, 24). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 118°. Sehr leicht löslich in CS_2 und Alkohol. Verseifbar durch siedendes Wasser.

Benzoylaminotriazol $C_9H_8ON_4 = \begin{array}{c} NH\ N \\ C_6H_5.CO.NH.C:N.CH \end{array}$: Thiele, Manchot, *A.* **303**, 47.

1-Phenyl-3-Benzalaminotriazol $C_{15}H_{12}N_4 = \begin{array}{c} N—N.C_6H_5 \\ C_6H_5.CH:N.C.N:CH \end{array}$ oder $\begin{array}{c} ——N—N.C_6H_5 \\ C_6H_5.CH.N:C.N.CH \end{array}$. *B.* Aus Benzaldehyd und Phenyl-Iminotriazolin (S. 897) in alkoholischer Lösung (Cuneo, *G.* **29** I, 23). — Farblose Kryställchen. Schmelzp.: 155°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, löslich in Aether.

3-Amino-5-Oxy-1,2,4-Triazol, 3-Amino-Triazolon, 3-Imino-Triazolidon(5), Urazol-Monoimid $C_2H_4ON_4 = \begin{array}{c} N—NH \\ H_2N.C.N.C.OH \end{array} = \begin{array}{c} NH—NH \\ HN.C.NH.CO \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 5 g Harnstoff mit 7,3 g Aminoguanidinchlorhydrat (Pellizzari, Roncagliolo, *G.* **31** I, 485). — *Darst.* Durch Erhitzen von 10 g Diamidmonochlorhydrat mit 20,21 g Dicyandiamidinchlorhydrat; man trennt durch siedendes Wasser von etwas daneben gebildetem, in siedendem Wasser unlöslichem Imidurazolimidurazol (S. 909) (P., R.). — Weisse nadelförmige Krystalle aus mit Essigsäure angesäuertem Wasser. Schmelzp.: 285°. Unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Mineralsäuren. Reducirt ammoniakalisches $AgNO_3$, giebt mit $FeCl_3$ Rothfärbung.

Derivate des Dehydroguanazols $\begin{array}{c} N—N \\ HN:C.NH.C:NH \end{array}$ *s. Spl. zu Bd. IV, S. 1316.*

1-Phenyl-3-Iminotriazolidon(5) $C_8H_8ON_4 = \begin{array}{c} NH—N.C_6H_5 \\ HN:C.NH.CO \end{array}$. *B.* Durch Einwirkung von 8 g Harnstoff auf 12 g Phenylaminoguanidin-Chlorhydrat (Hptw. Bd IV, S. 1221) (P., R., *G.* **31** I, 490; vgl. Cuneo, *G.* **29** I, 31). Aus Phenylhydrazinchlorhydrat (4 g) und Dicyandiamidinchlorhydrat (6 g) (P., R.). Aus Phenylguanazol (Hptw. Bd. IV, S. 1313) mittels 20%iger Kalilauge durch Kochen am Rückflusskühler oder besser im Autoclaven bei 160—170° (P., R.). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 272—273°. Ziemlich löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Chloroform, löslich in Alkali und daraus durch Säuren fällbar. Die wässerige Lösung reagirt mit Lackmus schwach sauer. Wird durch P_2S_5 bei 225° in Phenyl-Iminotriazolin (S. 897) verwandelt (C.). — $Ag.C_8H_7ON_4$. Krystalle, mit Wasser sich zersetzend. — $C_8H_8ON_4.HCl + H_2O$. Weisse nadelförmige Krystalle, mit Wasser leicht dissociirend.

3-Anilino-4-Phenyltriazolon(5) $C_{14}H_{12}ON_4 = \begin{array}{c} N——NH \\ C_6H_5.NH.C.N(C_6H_5).CO \end{array}$. *B.* Aus Amino-Diphenylguanidin und Phosgen in Aether-Toluol-Lösung (Busch, Ulmer, *B.* **35**, 1719). — Nadeln (aus wenig Alkohol + Wasser). Schmelzp.: 212—213°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, kaum löslich in Aether und Benzol.

Diacetylderivat des Urazol-Monoimids $C_6H_8O_3N_4 = \begin{array}{c} CH_3.CO.N——N.CO.CH_3 \\ NH:C.NH.CO \end{array}$. *B.* Aus dem Urazolimid (s. o.) bei etwa ½ stdg. Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid (P., R., *G.* **31** I, 489). — Nadeln (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: über 300°. Löslich in warmem Wasser, aber bei längerem Kochen damit sich verseifend.

3-Amino-1,2,4-Triazolthiol(5) $C_2H_4N_4S = \begin{array}{c}N\text{——}NH\\ H_2N.C.N:C.SH\end{array} = \begin{array}{c}HN\text{——}NH\\ HN:C.NH.CS\end{array}$ und **Derivate** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1235, Z. 15—42 v. o.*

3-Phenylimino-4-Phenyl-Triazolthiol(5) $C_{14}H_{12}N_4S = \begin{array}{c}NH\text{———}N\\ C_6H_5.N:C.N(C_6H_5).C.SH\end{array}$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von 10 g Thiocarbanilid mit 14 g 50%iger Hydrazinhydratlösung und 4 g Aetzkali in 25 ccm Alkohol auf 130—135°, neben kleinen Mengen von Amino-Diphenylguanidin, bezw. dessen Anilinadditionsproduct (Busch, Ulmer, *B.* **35**, 1712). Durch 4-stdg. Erhitzen gleicher Mengen Amino-Diphenylguanidin und Thiocarbanilid mit Aetzkali und Alkohol auf 130—135° (B., U.). Durch Erwärmen der Verbindung $C_6H_5.NH.C(:N.C_6H_5).NH.NH.CS.NH.C_6H_5$ (aus Amino-Diphenylguanidin und Phenylsenföl) mit verdünnter Natronlauge bis zur Lösung (B., U.). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 206°. Leicht löslich in Aceton, ziemlich schwer in Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Benzol. — Kaliumsalz. Blätter. Schmelzp.: 125—126° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Liefert bei der Einwirkung von Jod das zugehörige Disulfid (s. u.), bei der Oxydation mit H_2O_2 dagegen 4-Phenyl-3-Anilinotriazol (S. 897).

S-Methyläther $C_{15}H_{14}N_4S = (C_6H_5.N:)(CH_3.S)C_2HN_3(C_6H_5)$. *B.* Durch Erwärmen des 3-Phenylimino-4-Phenyl-Triazolthiol(5)-Kaliums (s. o.) mit CH_3J in Alkohol (B., U., *B.* **35**, 1713). — Nadeln. Schmelzp.: 226—227°. Die violette Lösung in conc. Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen purpurroth.

S-Aethyläther $C_{16}H_{16}N_4S = (C_6H_5.N:)(C_2H_5.S)C_2HN_3(C_6H_5)$. Nadeln. Schmelzp.: 214—215°. Leicht löslich in verdünnter Salzsäure (B., U., *B.* **35**, 1713).

Disulfid $C_{28}H_{22}N_8S_2 = [(C_6H_5)N_3C_2H(:N.C_6H_5)S-]_2$. *B.* Aus 3-Phenylimino-4-Phenyl-Triazolthiol(5) (s. o.) durch Einwirkung von H_2O_2 auf die alkoholische Lösung, oder durch Oxydation des Kaliumsalzes mit Jod (B., U., *B.* **35**, 1713). — Gelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 209—210°.

5) ***4-Amino-1,2,4-Triazol*** $\begin{array}{c}N\text{———}N\\ HC.N(NH_2).CH\end{array}$. **1-Phenyl-4-Amino-3-Oxytriazolon(5), 1-Phenyl-4-Amino-Urazol** $C_8H_8O_2N_4 = \begin{array}{c}C_6H_5.N\text{——}N\\ CO.N(NH_2).C.OH\end{array}$ (vgl. Busch, *C.* **1901** I, 936). *B.* Durch Zufügen einer conc. alkoholischen Lösung des Chlorids vom Phenylhydrazin-a,b-Dicarbonsäure-b-Aethylester (S. 433) zu der doppelt molekularen Menge 50%iger wässeriger Hydrazinlösung (Busch, Heinrichs, *B.* **33**, 460). Durch Erhitzen von 1-Phenyl-4-Diäthylaminourazol (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure auf 240° (B., *B.* **34**, 2318). — Blättchen oder Nadeln aus Wasser. Erweicht gegen 240°, schmilzt bei 244°. Schwer löslich in Benzol und Aether, fast unlöslich in Ligroïn. Geht durch Einwirkung von Nitrit in essigsaurer Lösung in Phenylurazol (S. 435) über. — $Na.C_8H_7O_2N_4 + 4H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in conc. Alkali.

Triacetylderivat des 1-Phenyl-4-Aminourazols $C_{14}H_{14}O_5N_4 = C_8H_5O_2N_4(CO.CH_3)_3$. Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 128°. Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, sehr wenig löslich in Wasser und Ligroïn (B., H., *B.* **33**, 461).

1-Phenyl-2-Methyl-4-Aminourazol $C_9H_{10}O_2N_4 = \begin{array}{c}C_6H_5.N\text{———}N.CH_3\\ CO.N(NH_2).CO\end{array}$. Zur Constitution vgl.: B., *B.* **35**, 1562. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen Phenyl-Aminourazol (s. o.), CH_3J und Aetzkali in schwach verdünntem Methylalkohol (B., H., *B.* **33**, 462). — Prismen bezw. farnblattähnlich angeordnete Krystalle aus Wasser. Schmelzp: 135—136°. Durch salpetrige Säure entsteht 1-Phenyl-2-Methylurazol (S. 435). Giebt mit siedender Jodwasserstoffsäure kein CH_3J ab (B.).

1-Phenyl-4-Methylaminourazol $C_9H_{10}O_2N_4 = \begin{array}{c}C_6H_5.N\text{———}N\\ CO.N(NH.CH_3).C.OH\end{array}$. *B.* Aus dem öligen 5-Methyl-2-Phenylcarbazidcarbonsäureäthylester, welcher durch Einwirkung von Methylhydrazin (Spl. Bd. I, S. 623) auf das Chlorid des Phenylhydrazin-a,b-Dicarbonsäure-b-Aethylesters (S. 433) erhalten wird, durch warme verdünnte Natronlauge und Fällen mit Salzsäure (B., *C.* **1901** I, 936). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 174° bis 175°. Ziemlich löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol, Aether und Ligroïn. Starke Säure. Wird von Ammoniak und Alkalicarbonaten gelöst und aus den Lösungen durch Essigsäure nicht gefällt.

1-Phenyl-4-Diäthylaminourazol $C_{12}H_{16}O_2N_4 = \begin{array}{c}C_6H_5.N\text{———}N\\ CO.N[N(C_2H_5)_2].C.OH\end{array}$. *B.*

Aus Phenyldiäthylcarbazidcarbonsäureester (S. 434) durch verdünnte Natronlauge bei 70—80° (B., *C.* 1901 I, 936). — Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 137—138°. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in heissem Wasser. Starke Säure. Die Alkalisalze sind ölig.

1-Phenyl-4-Diäthylaminourazoläthyläther $C_{14}H_{20}O_2N_4$. *B.* Aus 1-Phenyl-4-Diäthylaminourazol (s. o.) durch Kali und C_2H_5J in siedendem Alkohol (B., *C.* 1901 I, 937). — Prismen aus Aether. Schmelzp.: 76°. In den meisten Mitteln leicht löslich. Gegen Säuren und Basen indifferent.

1-Phenyl-4-Anilino-Urazol $C_{14}H_{12}O_2N_4$ = $\begin{array}{c} C_6H_5.N\text{——}NH \\ CO.N.CO \\ NH.C_6H_5 \end{array}$ *s. S. 434—435* „**Diphenylurazin**".

1-Phenyl-4-Methylphenylaminourazol $C_{15}H_{14}O_2N_4$ = $\begin{array}{l} C_6H_5.N\text{————}N \\ CO.N[N(CH_3).C_6H_5].C.OH \end{array}$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Phenyl-5-Methyl-5-Phenylcarbazid-1-Carbonsäureäthylester (S. 434) mit Natronlauge auf 70—80° (B., *B.* **34**, 2316). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 167—168°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Eisessig, Chloroform und Alkalien, schwer in Aether. Spaltet beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure die Methylgruppe nahezu quantitativ als CH_3J ab (B., *B.* **35**, 1566).

1-Phenyl-3-Methoxy-4-Methylphenylaminotriazolon(5) $C_{16}H_{16}O_2N_4$ = $\begin{array}{l} C_6H_5.N\text{————}N \\ CO.N[N(CH_3).C_6H_5].C.O.CH_3 \end{array}$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen des 1-Phenyl-4-Methylphenylaminourazols (s. o.) mit CH_3J und Kali in methylalkoholischer Lösung (B., *B.* **34**, 2317). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether. Indifferent gegen Säuren und Alkalien.

1-p-Methoxyphenyl-4-Anilinourazol $C_{15}H_{14}O_3N_4$ = $\begin{array}{l} CH_3.O.C_6H_4.N\text{————}N \\ CO.N(NH.C_6H_5).C.OH \end{array}$. *B.* Durch Erwärmen von 2-p-Methoxyphenyl-5-phenylcarbazid-1-Carbonsäureäthylester (S. 549) mit sehr verdünnter Natronlauge (B., Grossmann, *B.* **34**, 2323; B., *C.* 1901 I, 936). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 242°.

1-Phenyl-4-p-Anisidinourazol $C_{15}H_{14}O_3N_4$ = $\begin{array}{l} C_6H_5.N\text{————}N \\ CO.N(NH.C_6H_4.O.CH_3).C.OH \end{array}$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Phenyl-5-p-methoxyphenylcarbazid-1-Carbonsäureäthylester (S. 548) mit sehr verdünnter Natronlauge (B., G., *B.* **34**, 2322; B., *C.* 1901 I, 936). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 205,5°. Unlöslich in Alkohol und Benzol.

1-Phenyl-p-Toluidinourazol $C_{15}H_{14}O_2N_4$ = $\begin{array}{l} C_6H_5.N\text{————}N \\ CO.N(NH.C_7H_7).C.OH \end{array}$. *B.* Aus 2-Phenyl-5-p-Tolylcarbazid-1-Carbonsäureäthylester (S. 533) durch warme verdünnte Alkalien (B., *C.* 1901 I, 936). — Nadeln aus Alkohol. Erweicht bei 233°. Schmelzp.: 288° (Zersetzung). Nur in heissem Eisessig und Alkohol ziemlich löslich.

Acetylderivat $C_{17}H_{16}O_3N_4 = C_{15}H_{13}O_2N_4(C_2H_3O)$. *B.* Durch siedendes Acetanhydrid (B., *C.* 1901 I, 936). — Nädelchen. Schmelzp.: 146—147°. Unlöslich in Natronlauge.

1-p-Tolyl-4-Anilinourazol $C_{15}H_{14}O_2N_4$ = $\begin{array}{l} C_7H_7.N\text{————}N \\ CO.N(NH.C_6H_5).C.OH \end{array}$. *B.* Aus 5-Phenyl-2-p-Tolylcarbazid-1-Carbonsäureäthylester (S. 533) durch verdünnte warme Alkalien (B., *C.* 1901 I, 936). — Nadeln. Erweicht bei 233°. Schmelzp.: 239,5°. Nur in Alkohol und Eisessig ziemlich löslich.

Acetylderivat $C_{17}H_{16}O_3N_4 = C_{15}H_{13}N_4O_2(C_2H_3O)$. Nadeln. Erweicht bei 156°. Schmelzp.: 170°. Unlöslich in Natronlauge (B., *C.* 1901 I, 936).

1-Phenyl-4-Dibenzylaminourazol $C_{22}H_{20}O_2N_4$ = $\begin{array}{l} C_6H_5.N\text{————}N \\ CO.N[N(CH_2.C_6H_5)_2].C.OH \end{array}$. *B.* Aus 2-Phenyl-5,5-Dibenzylcarbazid-1-Carbonsäureester (S. 541) durch alkoholisches Kali (B., *C.* 1901 I, 937). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 185—186°. Ziemlich löslich in warmem Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

1-Naphtyl-4-Aminourazol $C_{12}H_{10}O_2N_4$ = $\begin{array}{l} C_{10}H_7.N\text{————}N \\ CO.N(NH_2).C.OH \end{array}$. a) **α-Naphtylverbindung.** *B.* Durch Einwirkung von conc. Natronlauge auf das Product, das aus dem Chlorid des α-Naphtylhydrazin-a,b-Dicarbonsäure-b-Aethylesters (S. 612) und Hydrazinhydrat in Alkohol entsteht (B., G., *B.* **34**, 2324). — Blätter aus Wasser. Schmelzp.:

201°. Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Aether und Benzol. Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht 1-Naphtylurazol (S. 747).

b) β-Naphtylverbindung. *B.* Durch Einwirkung von conc. Natronlauge auf den Naphtylcarbazidcarbonsäureester, der sich aus dem Chlorid des β-Naphtylhydrazin-a, b-Dicarbonsäure-b-Aethylesters (S. 614) und Hydrazinhydrat bildet (B., G., *B.* **34**, 2325) — Nädelchen oder Blättchen (aus viel Eisessig). Schmelzp.: 265°. Sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol.

Benzalderivat des 1-Phenyl-4-Aminourazols $C_{15}H_{12}O_2N_4$ = $\begin{array}{l} C_6H_5.N \text{———————} N \\ \quad CO.N(N:CH.C_6H_5).C.OH \end{array}$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von Phenyl-Aminourazol (S. 899) mit Benzaldehyd (B., Hr., *B.* **33**, 462). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, löslich in Natronlauge.

1-Phenyl-2-Methyl-4-Benzalaminourazol $C_{16}H_{14}O_2N_4$ = $\begin{array}{l} C_6H_5.N \text{———————} N.CH_3 \\ \quad CO.N(N:CH.C_6H_5).CO \end{array}$. *B.* Aus 1-Phenyl-2-Methyl-4-Aminourazol (S. 899) und Benzaldehyd beim Eindampfen mit Alkohol (B., *C.* **1901** I, 936). — Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 139—140°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

1-Phenyl-4-Amino-5-Thiourazol $C_8H_8ON_4S$ = $\begin{array}{l} C_6H_5.N \text{————} N \\ SC.N(NH_2).C.OH \end{array}$. *B.* Phenylhydrazin-a-Thiocarbonsäurechlorid-b-Carbonsäureäthylester (S. 444) wird in alkoholischer Lösung mit der doppelten Menge 50%iger Hydrazinhydratlösung versetzt; nach einiger Zeit wird ganz verdünnte Natronlauge hinzugefügt, gelinde erwärmt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert (B., G., *B.* **34**, 2328). — Nädelchen aus Alkohol, derbere Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 191—192° (unter Zersetzung). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, fast unlöslich in Aether und Benzol, leicht löslich in Alkalien.

1-Phenyl-4-Anilino-5-Thiourazol $C_{14}H_{12}ON_4S$ = $\begin{array}{l} C_6H_5.N \text{——————} N \\ SC.N(NH.C_6H_5).C.OH \end{array}$. *B.* Durch Einwirkung von Natronlauge auf Phenylhydrazin-a-Thiocarbonsäurephenylhydrazid-b-Carbonsäureäthylester (S. 449) (B., G., *B.* **34**, 2330). — Kryställchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 184°. Leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in Aether und Benzol, unlöslich in Wasser.

1-Phenyl-4-p-Toluidino-5-Thiourazol $C_{15}H_{14}ON_4S$ = $\begin{array}{l} C_6H_5.N \text{——————} N \\ CS.N(NH.C_7H_7).C.OH \end{array}$. *B.* Durch Einwirkung von Natronlauge auf 2-Phenyl-5-p-Tolylthiocarbazid-1-Carbonsäureäthylester (S. 534) (B., G., *B.* **34**, 2330). — Wasserhelle Nadeln. Schmelzp.: 190°.

1-p-Tolyl-4-Anilino-5-Thiourazol $C_{15}H_{14}ON_4S$ = $\begin{array}{l} C_7H_7.N \text{——————} N \\ CS.N(NH.C_6H_5).C.OH \end{array}$. *B.* Bei der Einwirkung von Natronlauge auf 5-Phenyl-2-p-Tolylthiocarbazid-1-Carbonsäureäthylester (S. 536) (B., G., *B.* **34**, 2331). — Nadeln. Schmelzp.: 219°. Löslich in heissem Alkohol, schwer löslich in Aether und Benzol.

6) ***2, 3-Dihydro-1, 2, 3, 4-Tetrazin*** $\begin{array}{l} CH:N.NH \\ CH:N.NH \end{array}$. Diphenylderivat $\begin{array}{l} CH:N.N.C_6H_5 \\ CH:N.N.C_6H_5 \end{array}$ s. **Glyoxalosotetrazon**, *Hptw. Bd. IV, S. 1307.*

***Verbindungen** $C_2H_4N_4S$ (*S. 1235—1237*). a) *Derivate des 3,5-Diamino-1,2,4-Thiobiazols, Diamino-Miazthiols $\begin{array}{l} H_2N.C:N.S \\ \quad N — C.NH_2 \end{array}$ (*S. 1235—1237*).

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1235, Z. 10 v. u. als Diphenyldiaminooiazthiol, Dianilinooiazthiol *aufgeführte* Verbindung $C_{14}H_{12}N_4S$ *ist nach Hector* (*B.* **25** *Ref.*, *799*) *als* **Diphenyl-Diimino-Tetrahydromiazthiol** $NH:C\!<\!\begin{array}{l} C_6H_5.N.S \\ C_6H_5.N.C:NH \end{array}$ *aufzufassen.* Durch Einwirkung von conc. Salzsäure sowie durch Reduction entsteht Diphenylguanidin (Hptw. Bd. II, S. 348).

Dementsprechend sind zu formuliren:

***Verbindung** $C_{20}H_{16}N_4S$ (*S. 1236, Z. 11 v. o*): $C_6H_5N:C\!<\!\begin{array}{l} C_6H_5.N.S \\ C_6H_5.N.C:N.C_6H_5 \end{array}$.

***Verbindung** $C_{16}H_{16}N_4S$ (*S. 1236, Z. 15 v. o.*): $HN{:}C\Big<\begin{matrix}C_7H_7.N.S\\ \quad\quad | \\ C_7H_7.N.C{:}NH\end{matrix}$.

***Verbindung** $C_{16}H_{16}N_4S$ (*S. 1236, Z. 19 v. u.*): $HN.C\Big<\begin{matrix}C_7H_7.N.S\\ \quad\quad | \\ C_7H_7.N.C{:}NH\end{matrix}$.

***Verbindung** $C_{18}H_{20}N_4S$ (*S. 1236, Z. 1 v. u.*): $HN{\cdot}C\Big<\begin{matrix}(CH_3)_2C_6H_3.N.S\\ \quad\quad | \\ (CH_3)_2C_6H_3.N.C{:}NH\end{matrix}$.

***Verbindungen** $C_{22}H_{16}N_4S$ (*S. 1237, Z. 14 v. o. und 22 v. u.*): $HN{:}C\Big<\begin{matrix}C_{10}H_7.N.S\\ \quad\quad | \\ C_{10}H_7.N.C{:}NH\end{matrix}$.

N-Phenyl-N'-Bromphenyl-Diimino-Tetrahydromiazthiol $C_{14}H_{11}N_4BrS$ = $NH{:}C\Big<\begin{matrix}C_6H_4Br.N.S\\ \quad\quad | \\ C_6H_5.N.C{\cdot}NH\end{matrix}$ oder $NH{:}C\Big<\begin{matrix}C_6H_5.N.S\\ \quad\quad | \\ C_6H_4Br.N.C{\cdot}NH\end{matrix}$. *B.* Das Bromhydrat entsteht durch Einwirkung von Brom auf Phenylthioharnstoff oder Diphenyldiiminotetrahydromiazthiol (S. 901) in Alkohol (HUGERSHOFF, *B.* **34**, 31[illegible]5). — Schmelzp.: 172°. Löslich in heissem Benzol und Alkohol, kaum löslich in kaltem Wasser und Ligroïn. — $C_{14}H_{11}N_4BrS.HBr$. Schmelzpunkt: 242–244°.

b) 2,5-Diamino-1,3,4-Thiobiazol $\begin{matrix}N-N\\ H_2N.\ddot{C}.S.\ddot{C}.NH_2\end{matrix}$. *Als* **Triphenylderivat** *einer desmotropen Form kann das* **3-Phenyl-5-Anilinothiobiazolonanil(2)** (*S. 449*) *aufgefasst werden; ebenda vgl.* **3-Phenyl-5-Methylanilinothiobiazolonanil(2)**.

3. *Basen $C_3H_6N_4$ (*S. 1237–1238*).

1) * ***5(3)-Amino-3(5)-Methyl-1,2,4-Triazol*** $\begin{matrix}N-NH\\ H_2N.\ddot{C}.N{:}\dot{C}.CH_3\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen (*S. 1237–1238*). Wird durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 180° bis 190° unter Bildung von CO_2, NH_3, N_2H_4 und Essigsäure zersetzt, ist aber gegen Kochen mit starkem Alkali sehr beständig (THIELE, MANCHOT, *A.* **303**, 39).

***Hydrazomethyltriazol** $C_6H_{10}N_8$ = $\begin{matrix}N.NH\\ CH_3.\ddot{C}-N\end{matrix}{>}C.NH.NH.C{<}\begin{matrix}NH.N\\ N-\ddot{C}.CH_3\end{matrix}$ (*S. 1238*). Oxydirt sich durch Luft in Gegenwart von Alkali glatt zur Azoverbindung (Hptw. Bd. IV, S. 1237–1238) (M., *C.* **1900** I, 132).

1-Phenyl-3-Imino-5-Methyltriazolin $C_9H_{10}N_4$ = $\begin{matrix}NH-N.C_6H_5\\ HN{:}\dot{C}.N{:}\dot{C}.CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus salzsaurem Phenylaminoguanidin (Hptw. Bd. IV, S. 1221), Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (CUNEO, *G.* **29** I, 94). — Monokline (FERRO, *Z. Kr.* **32**, 528) Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 186°. — $C_9H_{10}N_4.HCl.H_2O$. — $(C_9H_{10}N_4.HCl)_2PtCl_4$. Prismatisch-monokline (F.) Krystalle. Schmelzp.: 245°.

4-Phenyl-5-Anilino-3-Methyltriazol $C_{15}H_{14}N_4$ = $\begin{matrix}N\text{———}N\\ C_6H_5.NH.\ddot{C}.N(C_6H_5).\ddot{C}.CH_3\end{matrix}$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von Amino-Diphenylguanidin mit Essigsäureanhydrid (BUSCH, BAUER, *B.* **33**, 10[illegible]8). — Nädelchen oder Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 227–228°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und Wasser. — $C_{15}H_{14}N_4.HCl$. Nädelchen (aus alkoholischer Salzsäure + Aether).

4-o-Tolyl-5-o-Toluidino-3-Methyltriazol $C_{17}H_{18}N_4$ = $\begin{matrix}N\text{———}N\\ CH_3.C_6H_4.NH.\dot{C}.N(C_6H_4.CH_3).\ddot{C}.CH_3\end{matrix}$. *B.* Durch Uebergiessen von Amino-Di-o-tolylguanidin mit Acetanhydrid (BU., BA., *B.* **33**, 1071). — Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 172° bis 175°. Leicht löslich in Alkohol.

5-Acetylamino-3-Methyltriazol $C_5H_8ON_4$ = $\begin{matrix}NH\ \ N\\ CH_3.CO.NH.\dot{C}{:}N.\ddot{C}.CH_3\end{matrix}$. Bei 270° noch nicht geschmolzen (THIELE, MANCHOT, *A.* **303**, 40).

5-Benzoylamino-3-Methyltriazol $C_{10}H_{10}ON_4$ = $\begin{matrix}NH-N\\ C_6H_5.CO.NH.\dot{C}{:}N.\ddot{C}.CH_3\end{matrix}$. Schmelzpunkt: 285–290° (Zersetzung) (TH., M., *A.* **303**, 39).

S. 1238, Z. 13 v. o. statt: „73°" *lies:* „83,5°".

5) ***Methylosotetrazin, 5-Methyl-2, 3-Dihydro-1, 2, 3, 4-Tetrazin*** $\begin{matrix} HC:N.NH \\ CH_3.C:N.NH \end{matrix}$.

Diphenylderivat $\begin{matrix} HC:N.N.C_6H_5 \\ CH_3.C:N.N.C_6H_5 \end{matrix}$ s. **Methylglyoxalosotetrazon**, *Hptw. Bd. IV, S. 1307.*

Methyl-Bis-p-äthoxyphenyl-Osotetrazin $C_{19}H_{22}O_2N_4$ = $\begin{matrix} HC:N.N.C_6H_4.O.C_2H_5 \\ CH_3.C:N.N.C_6H_4.O.C_2H_5 \end{matrix}$.
B. Durch Oxydation von Methylglyoxal-p-Aethoxyphenylosazon (AUDEN, *P. Ch. S.* Nr. 215). — Bordeauxrothe Nadeln. Schmelzp.: 116° (v. PECHMANN, BAUER, *B.* 33, 645). In conc. Salzsäure mit indigoblauer Farbe löslich, ähnlich in conc. Schwefelsäure (A.).

6) ***1-Amino-5-Methyl-1, 2, 3-Triazol*** $\begin{matrix} CH_3.C.N(NH_2).N \\ HC\text{———}N \end{matrix}$. **1-Anilino-5-Methyltriazol** $C_9H_{10}N_4$ = $\begin{matrix} CH_3.C.N(NH.C_6H_5).N \\ HC\text{————}N \end{matrix}$. *B.* Aus Anilino-Methyltriazolcarbonsäure (S. 904) beim Erhitzen mit dem 15-fachen Gewicht Wasser auf 190° (WOLFF, *A.* 325, 158). — Krystalle (aus siedendem Wasser). Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in kaltem Wasser. Besitzt nur schwach basische Eigenschaften.

3a. Basen $C_4H_8N_4$.

1) ***3, 6-Dimethyl-Dihydro-1, 2, 4, 5-Tetrazin*** $CH_3.C\lessgtr\begin{matrix}NH.N\\N.NH\end{matrix}\gtrless C.CH_3$ bezw. $CH_3.C\lessgtr\begin{matrix}NH.NH\\N\text{——}N\end{matrix}\gtrless C.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Monacetylhydrazin auf 180—190° während 8 Stunden oder durch Verseifung des Monoacetylderivats (s. u.) mittels Schwefelsäure (PELLIZZARI, *R. A. L.* [5] 8 I, 330). Durch Erhitzen von Acetonitril mit Hydrazinhydrat auf 150° (CURTIUS, DEDICHEN, *J. pr.* [2] 50, 255; 52, 272). Aus Diacetanilid und Hydrazinhydrat bei 260° (4 Stunden) (SILBERRAD, *Soc.* 77, 1185). — Prismatische Krystalle aus Chloroform. Schmelzp.: 196° (P., S.); 197—198° (C., D.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether. Liefert mit Benzoylchlorid und Natronlauge nur Dibenzoylhydrazin. Durch salpetrige Säure entsteht 3,5 Dimethyl-1, 2, 4-Triazol.

Monoacetylderivat $C_6H_{10}ON_4$ = $C_4H_7N_4.CO.CH_3$. *B.* Aus Dimethyl-Dihydrotetrazin und Essigsäureanhydrid oder durch Erhitzen von Diacetylhydrazid auf 180—190° (P., *R. A. L.* [5] 8 I, 331). — Prismatische Krystalle aus Aceton. Schmelzp.: 163°.

2) ***Dimethylosotetrazin, 5, 6-Dimethyl-2, 3-Dihydro-1, 2, 3, 4-Tetrazin*** $\begin{matrix} CH_3.C:N.NH \\ CH_3.C:N.NH \end{matrix}$. *B.* Durch Einwirkung von Salzsäure auf das Monobenzoyl- oder Dibenzoyl-Derivat (s. u.) (v. PECHMANN, BAUER, *B.* 33, 645). — Blätter (aus Benzol + Ligroïn), die bei 95° schmelzen und bei raschem Erhitzen verpuffen. Leicht löslich. Der Dampf riecht alkaloïdartig. Die wässerige Lösung reagirt neutral und wird von $FeCl_3$ gelbroth gefärbt. FEHLING'sche Flüssigkeit und alkalische Silberlösung werden beim Kochen reducirt. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 146—147°.

Diphenylderivat $\begin{matrix} CH_3.C:N.N.C_6H_5 \\ CH_3.C:N.N.C_6H_5 \end{matrix}$ s. **Biacetylosotetrazon**, *Hptw. Bd. IV, S. 1307.*

Monobenzoylderivat $C_{11}H_{12}ON_4$ = $\begin{matrix} CH_3.C:N.N.CO.C_6H_5 \\ CH_3.C:N.NH \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen des Dibenzoylderivats (s. u.) mit Salzsäure (v. P., B., *B.* 33, 645). — Warzen. Schmelzp.: 95°.

Dibenzoylderivat $C_{18}H_{16}O_2N_4$ = $\begin{matrix} CH_3.C:N.N.CO.C_6H_5 \\ CH_3.C:N.N.CO.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Oxydation des Diacetyldibenzoylosazons mit alkalischer Kaliumferricyanidlösung (v. P., B., *B.* 33, 645). — Nadeln. Schmelzp.: 140°.

4. *Basen $C_5H_{10}N_4$ (*S. 1238*).

2-Hydrazino-4-Methyl-4, 5-Dihydro-Pyrimidin $H_2N.NH.C\lessgtr\begin{matrix}N\text{===}CH\\N.CH(CH_3)\end{matrix}\gtrless CH_2$.

2-Phenylhydrazino-4-Methyl-4, 5-Dibrom-4, 5-Dihydropyrimidon(6), Phenylhydrazino-Methylpyrimidon-Dibromid, Benzolhydrazo-Methyldibromdihydropyrimidon $C_{11}H_{12}ON_4Br_2$ = $C_6H_5.NH.NH.C\lessgtr\begin{matrix}NH\text{——}CO\\N.CBr(CH_3)\end{matrix}\gtrless CHBr$. *B.* Aus Phenyl-

hydrazino-Methylpyrimidon (S. 908) mittels der berechneten Brommenge in Eisessig (PELLIZZARI, RONCAGLIOLO, *G.* 31 I, 518). — Weisses krystallinisches Pulver. Zersetzt sich bei 220—222°. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in siedender Essigsäure, löslich in verdünnter Kalilauge, aber unlöslich in verdünnten Säuren.

5. *Basen $C_{10}H_{20}N_4$ (*S. 1238*).

2) ***4,4-Dimethyl-6-Aminoisobutyl-2-Amino-Dihydropyrimidin.*** **4,4-Dimethyl-6-Guanidinoisobutyl-2-Amino-Dihydropyrimidin** *s. Spl. zu Bd. IV, S. 1331.*

*Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n}N_4$ (*S. 1239—1241*).

2. Säuren $C_3H_4O_2N_4$.

1) ***5-Amino-1,2,3-Triazolcarbonsäure(4)*** $HN\!<\!\begin{matrix}N\text{———}N\\ C(NH_2){:}C.CO_2H\end{matrix}$. **1-Phenyl-5-Amino-1,2,3-Triazolcarbonsäure(4)** $C_9H_8O_2N_4 = C_6H_5.N\!<\!\begin{matrix}N\text{———}N\\ C(NH_2){:}C.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Durch Verseifen des Aethylesters (s. u.) mit alkoholischem Kali (DIMROTH, *B.* 35, 4059). — Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 142°. Sehr wenig löslich in Wasser und Benzol, leichter in heissem Alkohol. Geht durch Erhitzen über den Schmelzpunkt in 1-Phenyl-5-Aminotriazol (S. 896) über. — $K.C_9H_7O_2N_4$. Asbestartige Nadeln (aus verdünnten Alkohol). Sehr leicht löslich in heissem Wasser, schwer in Alkohol.

Aethylester $C_{11}H_{12}O_2N_4 = (C_6H_5)N_3C_2(NH_2).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Diazobenzolimid und Cyanessigester bei Gegenwart von Natriumäthylat; Ausbeute: 70% der Theorie (D., *B.* 35, 4059). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 122°. Löslich in Benzol, Aether und starken Säuren.

1-Phenyl-5-Acetamino-1,2,3-Triazolcarbonsäure(4)-Aethylester $C_{13}H_{14}O_3N_4 = (C_6H_5)N_3C_2(NH.CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$. Blättchen. Schmelzp.: 81° (D., *B.* 35, 4059).

2) ***5-Amino-1,2,4-Triazolcarbonsäure(3)*** $\begin{matrix}N.NH\\ HO_2C.C\text{—}N\end{matrix}\!>\!C.NH_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Eindampfen einer Lösung von 1 Mol. Soda mit 2 Mol. Oxalylaminoguanidin (THIELE, MANCHOT, *A.* 303, 51). — Schmelzp.: 182° (CO_2-Abspaltung), bei raschem Erhitzen: 186°. Sehr wenig löslich in Wasser, fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Wird aus alkalischer Lösung durch CO_2 nicht gefällt. — $C_3H_4O_2N_4.HCl$. Schmelzp.: 171° bis 172° (unter Zersetzung). — Pikrat. Schmelzp.: 176°. — Natriumsalz $Na.C_3H_3O_2N_4$. Sehr leicht löslich in Wasser.

Aethylester $C_5H_8O_2N_4 = N_3C_2H(NH_2).CO_2.C_2H_5$. Schmelzp.: 247° (TH., M., *A.* 303, 54).

3. 1-Amino-5-Methyl-1,2,3-Triazolcarbonsäure(4) $C_4H_6O_2N_4 = \begin{matrix}CH_3.C.N(NH_2).N\\ HO_2C.C\text{————}N\end{matrix}$.

1-Anilino-5-Methyltriazolcarbonsäure(4) $C_{10}H_{10}O_2N_4 = \begin{matrix}CH_3.C.N(NH.C_6H_5).N\\ HO_2C.C\text{————}N\end{matrix}$. *B.* Aus dem Aethylester (s. u.) durch Verseifung (WOLFF, *A.* 325, 158). — Farblose Nadeln oder Blätter (aus heissem verdünnten Alkohol), 1 Mol. H_2O enthaltend. Schmilzt wasserfrei bei 162°. Leicht löslich in Alkohol und conc. Salzsäure, ziemlich schwer in Aether und heissem Wasser. — Silbersalz. Sehr wenig löslich in Wasser.

Aethylester $C_{12}H_{14}O_2N_4 = C_{10}H_9N_4O_2(C_2H_5)$. *B.* Neben dem Phenylhydrazon des Phenylmethylketopyrazolons (Hptw. Bd IV. S. 1488, Z. 13 v. u.) bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen (im Wasserbade) von 1 Thl. Diazoacetessigesteranhydrid mit 1 Thl. Eisessig und 0,7 Thln. Phenylhydrazin (W., *A.* 325, 157). — Farblose Nadeln (aus heissem Alkohol). Schmelzpunkt: 162°. Leicht löslich in Chloroform, heissem Alkohol und conc. Salzsäure, schwer in Aether und Wasser. Die Lösung in conc. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von $K_2Cr_2O_7$ violett und dann braun.

1-Methylanilino-5-Methyltriazolcarbonsäure(4) $C_{11}H_{12}O_2N_4 = \begin{matrix}CH_3.C.N[N(CH_3)(C_6H_5)].N\\ HO_2C.C\text{————}N\end{matrix}$. *B.* Der Aethylester (ölig) entsteht aus Diazoacetessigesteranhydrid durch Einwirkung von asymm. Methylphenylhydrazin in essigsaurer Lösung bei Wasserbadwärme (W., *A.* 325, 159). — Farblose Nädelchen oder Täfelchen (aus heissem verdünnten Alkohol), 1 Mol. H_2O enthaltend. Schmilzt wasserhaltig bei 125° (unter Gasentwickelung), wasserfrei bei 148°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und conc. Salzsäure, schwer in Aether und Wasser.

1-Ureïdo-5-Methyltriazolcarbonsäure(4) $C_5H_7O_3N_5$ = $CH_3.C.N(NH.CO.NH_2).N$ / $HO_2C.C$ ———— N.

B. Aus dem Aethylester (s. u.) durch kochende Natronlauge (W., *A.* **325**, 161). — Prismen (aus wenig heissem Wasser), die bei 205° hochgehen (Bräunung). Schwer löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Wasser. — Silbersalz. Weisser gallertartiger Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser.

Aethylester $C_7H_{11}O_3N_5$ = $C_5H_6N_5O_3(C_2H_5)$. *B.* Beim Erhitzen (1 Stunde) gleicher Theile Diazoacetessigesteranhydrid und Semicarbazidchlorhydrat in verdünnter alkoholischer Lösung (W., *A.* **325**, 161). — Weisse Nadeln (aus heissem Alkohol oder Wasser). Schmelzp.: 201°. Leicht löslich in kalter Pottaschelösung.

4. Säuren $C_4H_4O_4N_4$.

1) ***C-Dihydro-1, 2, 4, 5-Tetrazindicarbonsäure(3, 6)*** $HO_2C.CH<^{N:N}_{N:N}>CH.CO_2H$ s. *Hptw. Bd. I, S. 1493* („Triazoessigsäure") *und Spl. Bd. I, S. 845* (Bisdiazoessigsäure).

2) ***N-Dihydro-1, 2, 4, 5-Tetrazindicarbonsäure(3, 6)*** $HO_2C.C<^{NH.N}_{N.NH}>C.CO_2H$.

B. Aus der isomeren Bisdiazoessigsäure (vgl. oben) durch KOH (HANTZSCH, SILBERRAD, *B.* **33**, 69). Wird daher in Form des Kaliumsalzes als Nebenproduct bei der Bildung der Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure (Spl. Bd. I, S. 845) (H., S., *B.* **33**, 76, 3679 Anm.) erhalten. — *Darst.* Zu einer Lösung von Diazoessigsäureäthylester (100 g) (Spl. Bd. I, S. 844) in wässeriger Kalilauge (160 g in 120 ccm Wasser) fügt man eine solche von 57 g KOH in 93 ccm Wasser, vertreibt aus der halbfesten Masse den gebildeten Alkohol durch Erhitzen auf dem Wasserbade und erhitzt den Rückstand am Rückflusskühler, bis eine farblose dicke Flüssigkeit entsteht. Man schüttelt zur Entfernung das Alkalis mit Alkohol aus und lässt stehen, wobei sich das Kaliumsalz der Säure ausscheidet (S., *Soc.* **81**, 605). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 287° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in Wasser, fast unlöslich in anderen Solventien. Liefert beim Kochen mit Salzsäure Hydrotetrazin (Spl. Bd. I, S. 846). — $K_2C_4H_2O_4N_4$. Aus verdünnter wässeriger Lösung farblose Prismen, aus conc. Lösung Nadeln. — $Ag_2.C_4H_2O_4N_4$. Weisser gelatineartiger Niederschlag. Löst sich in Salpetersäure ohne Färbung; löslich in Ammoniak, unlöslich in Eisessig. — Der Methylester (aus dem Silbersalz + CH_3J) ist ein dickes farbloses Oel.

Diamid $C_4H_6O_2N_6$ = $N_4H_2C_2(CO.NH_2)_2$. *B.* Aus dem Methylester (s. o.) und alkoholischem Ammoniak (S., *Soc.* **81**, 606). — Nadeln oder Prismen aus Wasser. Schmelzpunkt: 278° (unter Zersetzung). Fast unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ziemlich löslich in heissem Wasser. Wird durch Kalilauge leicht verseift. Bei Einwirkung von Barytwasser in der Wärme entsteht NH_3 und N-dihydrotetrazindicarbonsaures Baryum. Mit Stickstofftrioxyd entsteht als Hauptproduct 1, 2, 4-Triazol (S. 743). Giebt mit Quecksilber weisse sehr beständige Verbindungen, die beim Kochen mit Natronlauge nicht verseift werden.

3) ***2, 3-Dihydro-1, 2, 3, 4-Tetrazindicarbonsäure(5, 6)*** $HN.N:C.CO_2H$ / $HN.N:C.CO_2H$.

Diäthylester des Diphenylderivats, α-Dioxobernsteinsäurediäthylesterosotetrazon $C_6H_5.N.N:C.CO_2.C_2H_5$ / $C_6H_5.N.N:C.CO_2.C_2H_5$ s. *Hptw. Bd. IV, S. 728.*

*Ketone der Basen $C_nH_{2n}N_4$ (*S. 1241—1242*).

1-Amino-4-Aceto-5-Methyl-1, 2, 3-Triazol $C_5H_8ON_4$ = $CH_3.C.N(NH_2).N$ / $CH_3.CO.C$ ——— N.

Semicarbazon des 1-Ureïdo-4-Aceto-5-Methyltriazols $C_7H_{12}O_2N_8$ = $CH_3.C.N(NH.CO.NH_2).N$ / $CH_3.C.C$ ———— N / $N.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus Diazoacetylacetonanhydrid und überschüssigem Semicarbazidchlorhydrat in wässeriger Lösung bei längerem Kochen (WOLFF, *A.* **325**, 162). — Weisse Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 268° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Aether, Alkohol und Wasser, leicht in conc. Salzsäure, löslich in kalter Natronlauge und heisser Sodalösung.

5-Benzoyl-2-Amino-Oxtriazin(2,3,6) $C_9H_8O_2N_4 = \begin{matrix} C_6H_5.CO.C.CH.N \\ \ddot{N}.O.\ddot{N}.NH_2 \end{matrix}$.

5-Benzoyl-2-Anilino-Oxtriazin $C_{15}H_{12}O_2N_4 = \begin{matrix} C_6H_5.CO.C.CH:N \\ \ddot{N}-O\ \dot{N}.NH.C_6H_5 \end{matrix}$ *und ähnliche Verbindungen s.* **Anilid des Benzoylisotriazoxols** *und ähnliche Verbindungen im Hptw. Bd. IV, S. 764, Z. 21–12 v. u.* (*Berichtigung dazu im Spl. Bd. IV, S. 498*).

D. *Basen $C_nH_{2n-2}N_4$ (*S. 1242–1245*).

1. *Basen $C_3H_4N_4$ (*S. 1242*).

2) ***Monoaminocyanurwasserstoff*** $N_3C_3H_2.NH_2$. *B.* Entsteht in geringer Menge durch Reduction von Cyanuraminodichlorid (s. u.) mit rauchender Jodwasserstoffsäure + PH_4J (DIELS, *B.* **32**, 696). — Nadeln aus Wasser, die sich von ca. 215° ab bräunen und bei 228° (corr.) unter Zersetzung schmelzen. — Goldsalz. Nadeln.

Dichlorderivat, Cyanuraminodichlorid $C_3H_2N_4Cl_2 = N_3C_3Cl_2.NH_2$. *B.* Durch Einleiten von NH_3 in ätherische, auf 0° abgekühlte Cyanurchloridlösung (Hptw. Bd. I, S. 1433) (D., *B.* **32**, 695). — Nädelchen aus Aether, die sich von 250° bräunen, aber bei 400° noch nicht schmelzen. Der Staub reizt heftig zum Niesen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, löslich in ca. 24 Thln. siedendem Wasser. Bei längerem Kochen der wässerigen, sauren oder alkalischen Lösung entsteht Melanurensäure (Spl. Bd. I, S. 801). Schwefelalkalien erzeugen analog Dithiomelanurensäure (Spl. Bd. I, S. 801). Wird von rauchender Jodwasserstoffsäure + PH_4J zu Monoaminocyanurwasserstoff reducirt.

Cyanurmethylaminodichlorid $C_4H_4N_4Cl_2 = N_3C_3Cl_2.NH.CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von Methylamin auf Cyanurchlorid (Hptw. Bd I, S. 1433) in absolutem Aether bei −20° (DIELS, *B.* **32**, 700). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 163° (corr.). Leicht löslich.

Cyanuräthylaminodichlorid $C_5H_6N_4Cl_2 = N_3C_3Cl_2.NH.C_2H_5$. *B.* Aus Cyanurchlorid (Hptw. Bd. I, S. 1433) und Aethylamin in absolutem Aether bei −20° (D., *B.* **32**, 699). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 107,5° (corr.). Sublimirt theilweise unzersetzt. Leicht löslich in kaltem Aether, Alkohol, Aceton und $CHCl_3$.

Toluylendiaminocyanurchlorid $Cl_2(CN)_3.NH.C_6H_3(CH_3).NH_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 606.*

2. *Basen $C_4H_6N_4$ (*S. 1242*).

2) ***2,4-Diaminopyrimidin*** $H_2N.C<\substack{N=CH \\ N.C(NH_2)}>CH$. **6-Oxy-2,4-Diaminopyrimidin** $C_4H_6ON_4 = H_2N.C<\substack{N:C(OH) \\ N.C(NH_2)}>CH$. *B.* Neben Cyanacetylguanidin, aus Guanidin (Spl. Bd. I, S. 637) und Cyanessigester (Spl. Bd. I, S. 677) in Alkohol (W. TRAUBE, *B.* **33**, 1375; D.R.P. 115253; *C.* **1900** II, 1168). Aus Cyanacetylguanidin durch Erhitzen auf 200° oder durch Behandeln mit Säuren oder Alkalien (W. T.). Entsteht aus Kalium- oder Natrium-Cyanessigester und Guanidin, ohne dass nebenher Cyanacetylguanidin gebildet wird (W. T., D.R.P. 134984; *C.* **1902** II, 1165). — Krystalle mit $1H_2O$ aus Wasser. Physiologische Wirkung: STEUDEL, *H.* **32**, 288. — $(C_4H_6ON_4)_2H_2SO_4 + H_2O$. Krystalle aus Wasser (W. T.).

5-Isonitrosoderivat $C_4H_5O_2N_5 = H_2N.C<\substack{N:C(OH) \\ N.C(:NH)}>C:N.OH$. *B.* Durch Zufügen von $NaNO_2$ zur wässerigen Lösung des schwefelsauren 6-Oxy-2,4-Diaminopyrimidins (s. o.) (W. T., *B.* **33**, 1376). — Rosenrothe mikroskopische Nädelchen. Sehr wenig löslich. Geht durch Reduction mit Schwefelammonium in 6-Oxy-2,4,5-Triaminopyrimidin (Spl. zu Bd. IV, S. 1317) über.

3) ***4,5-Diamino-Pyrimidin*** $HC<\substack{N=CH \\ N.C(NH_2)}>C.NH_2$. **2,6-Dioxy-4,5-Diaminopyrimidin** $C_4H_6O_2N_4 = HO.C<\substack{N:C(OH) \\ N.C(NH_2)}>C.NH_2$. *B.* Durch Reduction der Oximinoverbindung des 2,6-Dioxy-4-Aminopyrimidins (vgl. S. 772) mit Schwefelammonium (W. TRAUBE, *B.* **33**, 1382). — $(C_4H_6O_2N_4)_2H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Krystalle (aus viel Wasser). Reducirt ammoniakalische Silberlösung.

3-Methyl-2,6-Dioxy-4,5-Diaminopyrimidin $C_5H_8O_2N_4 = OC<\substack{N=C(OH) \\ N(CH_3).C(NH_2)}>C.NH_2$. *B.* Durch Reduction des 3-Methyl-2,6-Dioxy-4-Imino-

5-Oximinodihydropyrimidins (S. 772) mit Schwefelammonium (W. T., *B.* **33**, 3048). — Prismen (aus viel Wasser). Die Lösung in Säuren färbt sich an der Luft allmählich roth.

1,3-Dimethyl-2,6-Dioxy-4,5-Diaminopyrimidin $C_6H_{10}O_2N_4$ = $OC<{N(CH_3)—CO \atop N(CH_3).C(NH_2)}>C.NH_2$. *B.* Durch Reduction des 1,3-Dimethyl-2,6-Dioxy-4-Imino-5-Oximinodihydropyrimidins (S. 772—773) mit Schwefelammonium (W. T., *B.* **33**, 3058). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 209°.

2,6-Dioxy-4-Amino-5-Formylaminopyrimidin $C_5H_6O_3N_4$ = $HO.C<{N:C(OH) \atop N.C(NH_2)}>C.NH.CHO$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen eines äquimolekularen Gemisches von schwefelsaurem 2,6-Dioxy-4,5-Diaminopyrimidin (S. 906) und Natriumformiat mit dem 10—20-fachen Gewicht 90%iger Ameisensäure (W. T., *B.* **33**, 1383; **34**, 3044). — Krystalle mit $^1/_2H_2O$ (aus Wasser). — Natriumsalz. Nadeln (aus wenig Wasser). Geht durch Erhitzen auf 220° in Xanthin-Natrium (vgl. Spl. Bd. III, S. 700) über.

3-Methyl-2,6-Dioxy-4-Amino-5-Formylaminopyrimidin $C_6H_8O_3N_4$ = $(OH)(NH_2)(CHO.NH)C_4ON_2.CH_3$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von 3-Methyl-2,6-Dioxy-4,5-Diaminopyrimidin (S. 906—907) mit der vierfachen Menge 90%iger Ameisensäure (W. T., *B.* **33**, 3049). — Nadelbüschel (aus viel Wasser). Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Chloroform, leicht löslich in Alkalien und conc. Säuren. — Das Natriumsalz wandelt sich durch Erhitzen auf 220° in das Natriumsalz des 3-Methylxanthins (S. 923) um.

1,3-Dimethyl-2,6-Dioxy-4-Amino-5-Formylaminopyrimidin $C_7H_{10}O_3N_4$ = $(NH_2)(CHO.NH)C_4O_2N_2(CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen des 1,3-Dimethyl-2,6-Dioxy-4,5-Diaminopyrimidins (s. o.) mit Ameisensäure (W. T., *B.* **33**, 3053). — Nädelchen. Leicht löslich in heissem Wasser. Schmilzt bei 252° unter Abspaltung von Wasser und Bildung von Theophyllin (Spl. Bd. III, S. 704). Alkalien geben bei Wasserbadtemperatur in glatter Weise Theophyllin (BAYER & Co., D.R.P. 138444; *C.* **1903** I, 370). Liefert durch Kochen mit CH_3J in Natriumäthylatlösung Kaffeïn (Spl. Bd. III, S. 704).

2,6-Dioxy-4,5-Bisacetamino-Pyrimidin $C_8H_{10}O_4N_4$ = $OC<{NH——CO \atop NH.C(NH.CO.CH_3)}>C.NH.CO.CH_3$. *B.* Aus Harnsäure (Spl. Bd. I, S. 747) durch nicht zu langes Kochen mit Essigsäureanhydrid (BÖHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 126797; *C.* **1902** I, 80). — Farblose Nädelchen (durch Eindunsten der wässerigen Lösung). Sintert von 300° ab zusammen und zersetzt sich allmählich bei höherer Temperatur unter Braunfärbung. Leicht löslich in Alkalien und Ammoniak. Giebt beim Eindampfen mit conc. Salzsäure die Murexidreaction (vgl. Spl. Bd. I, S. 747). Reducirt ammoniakalische Silberlösung erst nach längerem Kochen.

2,6-Dioxy-4-Amino-5-Urethylpyrimidin $C_7H_{10}O_4N_4$ = $HO.C<{N:C(OH) \atop N.C(NH_2)}>C.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Schütteln einer alkalischen Lösung von 2,6-Dioxy-4,5-Diaminopyrimidin (S. 906) mit Chlorkohlensäureester (W. T., *B.* **33**, 3045). — Nadeln aus Wasser. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, schwer in Alkohol, sehr wenig in Aether und Chloroform. — Natriumsalz. Krystallinischer Niederschlag. Geht durch Erhitzen auf 180—190° in harnsaures Natrium (vgl. Spl. Bd. I, S. 747) über.

3-Methyl-2,6-Dioxy-4-Amino-5-Urethylpyrimidin $C_8H_{12}O_4N_4$ = $OC<{N——C(OH) \atop N(CH_3).C(NH_2)}>C.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus 3-Methyl-2,6-Dioxy-4,5-Diaminopyrimidin (S. 906—907) und Chlorkohlensäureester in alkalischer Lösung (W. T., *B.* **33**, 3051). — Prismen aus Wasser. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Alkalien und starken Mineralsäuren. Geht bei 230—240° in 3-Methylharnsäure (Spl. Bd. I, S. 748) über.

1,3-Dimethyl-2,6-Dioxy-4-Amino-5-Urethylpyrimidin $C_9H_{14}O_4N_4$ = $OC<{N(CH_3)—CO \atop N(CH_3).C(NH_2)}>C.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus 1,3-Dimethyl-2,6-Dioxy-4,5-Diaminopyrimidin (s. o.) und Chlorkohlensäureester in alkalischer Lösung (W. T., *B.* **33**, 3055). — Prismen aus Alkohol. Schmilzt bei 206—207° unter Abspaltung von Alkohol und Bildung von 1,3-Dimethylharnsäure (S. 928). Sehr leicht löslich in warmem Wasser.

4) *Base* $N<{CH_2.N.CH \atop CH.N.CH_2}>N$. **Diimid des Dioxydiketoderivats, Urazoguanazol** $C_4H_4O_2N_6$ = $NH<{CO.N.C(:NH) \atop CO.N.C(:NH)}>NH$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von a) Urazol (S. 746) und Dicyandiamid (Spl. Bd. I, S. 800) und b) (weniger einfach) Guanazol (Hptw. Bd. IV, S. 1312) und Biuret (Spl. Bd. I, S. 733) (PELLIZZARI, RONCAGLIOLO, *G.* **31** I, 506). — Weisses Pulver ohne Schmelzpunkt; im Röhrchen unter theilweiser Zersetzung

sublimirend. Sehr leicht löslich in Alkali, schwer in Ammoniak, aus diesen Lösungen durch Säuren in gelatinöser Form ausfallend. Giebt in Kalilauge mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag.

Imidurazoimidurazol $C_4H_4O_2N_6 = NH<\begin{matrix}C(:NH).N—CO\\CO—N.C(:NH)\end{matrix}>NH$. *B.* Entsteht in kleiner Menge bei der Darstellung des 3-Iminotriazolidons(5) (S. 898) aus Diamidchlorhydrat und Dicyandiamidinchlorhydrat (Hptw. Bd. I, S. 1441) (P., R., *G.* 31 I, 488, 508). Auch aus dem 3-Iminotriazolidon(5) durch Erhitzen mit Dicyandiamidinchlorhydrat (P., R., *G.* 31 I, 508). — Aus siedendem Wasser, das mit Essigsäure angesäuert ist, undeutlich krystallinisches weisses Pulver ohne Schmelzpunkt. Loslich in Alkalien, daraus durch Säuren als gelatinöse Masse ausfällbar. Reducirt nach längerem Kochen mit Alkali ammoniakalisches Silbernitrat.

Imidurazoguanazol $C_4H_5ON_7 = NH<\begin{matrix}C(:NH).N—CO\\C(:NH).N.C(:NH)\end{matrix}>NH$. *B.* Aus dem Guanazoguanazol (s. u.) beim Kochen seiner mit der nöthigen Menge HCl angesäuerten wässerigen Lösung am Rückflusskühler, bis eine Probe sich in Kalilauge völlig löst. Man dampft ein und fällt mit Wasser (P., R., *G.* 31 I, 505). — Weisse krystallinische Masse, mit schwach basischen, weit mehr sauren Eigenschaften. Löslich in warmen verdünnten Mineralsäuren. Aus den Alkalilösungen fällt Essigsäure und bei vorsichtiger Fällung auch Salzsäure eine gelatinöse Masse, die mehr oder minder schnell krystallinische Form annimmt. Mit $AgNO_3$ giebt die Alkalilösung einen weissen flockigen Niederschlag.

Guanazoguanazol $C_4H_6N_8 = NH<\begin{matrix}C(:NH).N.C(:NH)\\C(:NH).N.C(:NH)\end{matrix}>NH$. *B.* Beim mehrstündigen Kochen einer Lösung von 7,5 g Guanazolchlorhydrat (Hptw. Bd. IV, S. 1818) und 12 g Dicyandiamid (Spl. Bd. I, S. 800) in wenig warmem Wasser unter Ersatz des verdampfenden Wassers (P., R., *G.* 31 I, 500). — *Darst.* Aus Hydrazinsalzen (am glattesten aus dem Monochlorhydrat) durch Erhitzen mit Dicyandiamid (P., R.). — Aus viel siedendem Wasser weisse Blättchen. Besitzt keinen Schmelzpunkt. Sublimirt beim Erhitzen im Röhrchen unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in Alkohol und kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem Wasser, löslich in Mineralsäuren und daraus durch Alkalien fällbar. Durch Kochen mit Salzsäure entsteht Imidurazoguanazol (s. o.). Höchst unbeständig. — $(C_4H_6N_8.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Prismen. — Pikrat $C_4H_6N_8.C_6H_3O_7N_3$. Aus Wasser Kryställchen, die bei ca. 270° erweichen und unter Zersetzung schmelzen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $C_4H_6N_8.AgNO_3$. Weisser Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

Diacetylderivat $C_8H_{10}O_2N_8 = C_4H_4N_8(C_2H_3O)_2$. *B.* Aus Guanazoguanazol (1 Thl.) (s. o.) bei etwa 1-stdg. Kochen mit Acetanhydrid (5 Thle.), neben einem in überschüssigem Acetanhydrid löslichen Triacetylderivat (s. u.) (P., R., *G.* 31 I, 504). — Unlöslich in Wasser. Schmilzt bei hoher Temperatur unter Zersetzung. Unlöslich in überschüssigem Acetanhydrid.

Triacetylderivat $C_{10}H_{12}O_3N_8 = C_4H_3N_8(CO.CH_3)_3$. *B.* Siehe oben das Diacetylderivat (P., R., *G.* 31 I, 504). — Weisses Pulver. Unlöslich in Wasser, löslich in überschüssigem Acetanhydrid. Schmilzt bei hoher Temperatur unter Zersetzung.

3. *Basen $C_5H_8N_4$ (*S. 1242*).

1) ***2-Hydrazino-4-Methyl-Pyrimidin*** $H_2N.NH.C<\begin{matrix}N=CH\\N.C(CH_3)\end{matrix}>CH$ (*S. 1242*).

2-Phenylhydrazino-4-Methylpyrimidon(6) $C_{11}H_{12}ON_4 = C_6H_5.NH.NH.C<\begin{matrix}NH—CO\\N.C(CH_3)\end{matrix}>CH$. *B.* Beim 7-stdg. Kochen von 10 g Phenylaminoguanidin-Chlorhydrat (Hptw. Bd. IV, S. 1221), 2,8 g trockenem Natriumcarbonat und 7 g mit 50 ccm Alkohol verdünntem Acetessigester (Pellizzari, *G.* 21 I, 336; P., Roncagliolo, *G.* 31 I, 516). — Weisse Nadeln (aus siedendem Alkohol), bei 200° sich röthend und gegen 280° sich zersetzend. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Kalilauge und in verdünnten Säuren, unlöslich in Aether. Beim 12-stdg. Erhitzen mit mässig conc. Salzsäure im Autoclaven auf 150° spaltet es sich vollständig in Phenylhydrazin und Methyluracil. Durch Brom entsteht ein Dibromid (S. 903—904). — $C_{11}H_{12}ON_4.2HCl$. Weisse Nadeln, bei 200° sich röthend, bei 220—230° sich zersetzend. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

2-Methylphenylhydrazino-4-Methylpyrimidon(6) $C_{12}H_{14}ON_4 = C_6H_5.NH.N(CH_3).C<\begin{matrix}NH—CO\\N.C(CH_3)\end{matrix}>CH$. *B.* Beim 8-stdg. Kochen von 5 g Phenylaminomethylguanidin-Chlorhydrat (Hptw. Bd. IV, S. 1222), 1,8 g Na_2CO_3 und 3,5 g Acetessig-

ester in 50 ccm Alkohol (P., R., *G.* 31 I, 520). — Weisse Nadeln (aus einem Gemisch von 1 Thl. Alkohol + 4 Thln. Wasser). Schmelzp.: 192°. Ziemlich löslich in Alkohol, schwer in Wasser, leicht in Alkalien und verdünnten Säuren.

2) ***6-Hydrazino-4-Methyl-Pyrimidin*** $HC\lt{}^{N:C(NH.NH_2)}_{N\text{——}C(CH_3)}\gt CH$. *B.* Aus 4-Methyl-6-Nitroaminopyrimidin durch Zinkstaub und Essigsäure von 40% unterhalb +20° (Gabriel, Colman, *B.* **34**, 1241). — Farblose Nadeln aus Essigester. Schmelzp.: 138° bis 140,5°. Unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in Wasser mit alkalischer Reaction. Reducirt Fehling'sche Lösung. — Chlorhydrat. Schiffähnliche Krystalle. Schwer löslich in starker Salzsäure und Alkohol.

3) ***4-Methyl-2,5-Diaminopyrimidin*** $H_2N.C\lt{}^{N\text{===}CH}_{N.C(CH_3)}\gt C.NH_2$. *B.* Aus 4-Methyl-5-Amino-2-Chlorpyrimidin durch alkoholisches Ammoniak bei 200—215° (Gabriel, Colman, *B.* **34**, 1252). — Prismen oder Rhomboëder aus Essigester. Schmelzp.: 183—184°. Leicht löslich in kaltem Wasser mit schwach alkalischer Reaction.

4) ***4-Methyl-2,6-Diaminopyrimidin*** $H_2N.C\lt{}^{N:C(NH_2)}_{N.C(CH_3)}\gt CH$. *B.* Aus 4-Methyl-2,6-Dichlorpyrimidin durch NH_3 bei 160° (Gabriel, Colman, *B.* **34**, 1253). — Wasserklare Nadeln mit $1H_2O$ aus Wasser oder starke Nadeln, acetonhaltig, aus Aceton. Schmelzp.: 183—185°. Kp: 305—308°. Schwer löslich in Aether, leicht in Wasser mit stark alkalischer Reaction. Liefert mit NO_3H 4-Methyl-2,6-Diamino-5-Nitropyrimidin (s. u.).

4-Methyl-2,6-Diamino-5-Brompyrimidin $C_5H_7N_4Br = (CH_3)(NH_2)_2C_4BrN_2$. *B.* Durch Einwirkung von Bromwasser auf eine bromwasserstoffsaure Lösung des 4-Methyl-2,6-Diaminopyrimidins (G., C., *B.* **35**, 1570). — Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 188° bis 189° (unter Zersetzung).

4-Methyl-2,6-Diamino-5-Nitropyrimidin $C_5H_7O_2N_5 = (CH_3)(NH_2)_2(NO_2)C_4N_2$. *B.* Aus 4-Methyl-2,6-Diaminopyrimidin durch Salpeter-Schwefelsäure oder aus 4-Methyl-2,6-Dichlor-5-Nitropyrimidin durch alkoholisches Ammoniak bei 100° (G., C., *B.* **34**, 1254). — Gelbliche Prismen aus Eisessig, Alkohol oder Wasser. Schmelzp.: 282—233° (unter Zersetzung).

4-Methyl-2-Amino-6-Anilinopyrimidin $C_{11}H_{12}N_4 = H_2N.C\lt{}^{N:C(NH.C_6H_5)}_{N\text{——}C(CH_3)}\gt CH$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Methyl-2-Amino-6-Chlorpyrimidin mit Anilin (Gabriel, Colman, *B.* **32**, 2925). — Nadeln (aus viel Wasser oder wenig Alkohol). Schmelzp.: 173°. — Platinsalz. Mikroskopische Nädelchen. Schwer löslich. — Goldsalz. Nädelchen.

4-Methyl-6-Amino-2-Anilinopyrimidin $C_{11}H_{12}N_4 = C_6H_5.NH.C\lt{}^{N:C(NH_2)}_{N.C(CH_3)}\gt CH$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Methyl-6-Amino-2-Chlorpyrimidin mit Anilin (G., C., *B.* **32**, 2929). — Täfelchen oder Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 118—119°.

5) ***4-Methyl-5,6-Diaminopyrimidin*** $HC\lt{}^{N:C(NH_2)}_{N.C(CH_3)}\gt C.NH_2$. *B.* Aus 4-Methyl-6-Amino-2-Chlor-5-Nitropyrimidin oder 4-Methyl-5,6-Diamino-2-Chlorpyrimidin (s. u.) durch warme Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Jodphosphonium (Gabriel, Colman, *B.* **34**, 1246). — Säulen aus Aceton, die beim Trocknen unter Acetonverlust trübe werden. Schmelzp.: 208—209°. Kp: 325—330°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Aether. Reagirt alkalisch. Leicht löslich in Säuren. Bildet mit Ameisensäure erst eine Formylverbindung (s. u.), bei höherer Temperatur 6-Methylpurin (S. 932). Durch Erhitzen mit Harnstoff entsteht 6-Methyl-8-Oxypurin (S. 932). Zeigt allgemein die Reactionen eines Orthodiamins.

Formylderivat $C_6H_7ON_4 = C_5H_7N_4(CHO)$. *B.* Aus dem Diamin durch siedende Ameisensäure (G., C., *B.* **34**, 1246). — Nadeln aus Alkohol. Schmilzt bei 205—209° unter Uebergang in 6-Methylpurin (S. 932). Leicht löslich in Wasser mit schwach alkalischer Reaction, ferner in Alkohol, unlöslich in Aether.

4-Methyl-5,6-Diamino-2-Chlorpyrimidin $C_5H_7N_4Cl = ClC\lt{}^{N:C(NH_2)}_{N.C(CH_3)}\gt C.NH_2$. *B.* Aus 4-Methyl-6-Amino-2-Chlor-5-Nitropyrimidin durch Zinnchlorür (G., C., *B.* **34**, 1245). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: ca. 250° (unter Zersetzung). Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Salzsäure. Reagirt neutral. Durch Jodwasserstoff + Jodphosphonium wird das Chlor eliminirt. — Platinsalz. Rhomben. Schwer löslich in Wasser.

6) ***Tetrahydropurin*** $\begin{array}{l} N-CH_3 \\ HC\quad CH-N \\ HN-CH.NH \end{array}\!\!>CH$ (zur Bezifferung vgl. Purin, Hptw. Bd. IV,

S. 1246). **2,6-Dioxyderivat, Puron** $C_5H_8O_2N_4$ =

```
NH—CH₂
CO  CH—NH
NH—CH—NH >CO
```

B. Durch elektrolytische Reduction von Harnsäure (Spl. Bd. I, S. 747) in schwefelsaurer Lösung von 5—8°, neben etwas Isopuron (S. 911), Tetrahydroharnsäure und anderen Producten (Tafel, *B.* **34**, 268). — Nädelchen (unter dem Mikroskop vierseitige Nadeln und plattenförmige Krystalle) aus Wasser. Zersetzt sich bei etwa 250°. Löslich in $4^1/_2$ Thln. siedendem Wasser, sonst unlöslich. Besitzt keine sauren und nur sehr schwache basische Eigenschaften. Färbt sich nicht mit $FeCl_3$. Reducirt $KMnO_4$ nur langsam. **Isomerisirt** sich beim Erwärmen mit Alkali oder alkoholischer Schwefelsäure zum **Isopuron.** Giebt die Murexidreaction nicht.

3-Methylpuron $C_6H_{10}O_2N_4$ =

```
NH——CH₂
CO     CH.NH
N(CH₃).CH.NH >CO
```

B. Durch elektrolytische Reduction von δ- oder ζ-Methylharnsäure (Spl. Bd. I, S. 748, 749) in 70%iger Schwefelsäure, neben 3-Methylisopuron (S. 911) (T., *B.* **34**, 280). — Nadeln aus Wasser. Bräunt sich gegen 250° und zersetzt sich oberhalb 260° völlig. Löslich in ca. 11 Thln. siedendem Wasser bezw. 188 Thln. Wasser von 15°.

1,3-Dimethylpuron $C_7H_{12}O_2N_4$ =

```
N(CH₃).CH₂
CO     CH.NH
N(CH₃).CH.NH >CO
```

B. Durch elektrolytische Reduction der 1,3-Dimethylharnsäure (S. 928) in schwefelsaurer Lösung (T., *B.* **34**, 282) — Krystallkörner aus Methylalkohol. Sintert bei 224° und schmilzt bei 240° unter Gasentwickelung. Isomerisirt sich durch 10%ige Natronlauge nur langsam.

3,9-Dimethylpuron $C_7H_{12}O_2N_4$ =

```
NH——CH₂
CO     CH——NH
N(CH₃) CH.N(CH₃) >CO
```

B. Durch elektrolytische Reduction der 3,9-Dimethylharnsäure (Spl. Bd. I, S. 750) in schwefelsaurer Lösung (T., *B.* **34**, 283). — Krystalle aus Methylalkohol. Ziemlich leicht löslich in heissen Alkoholen und Wasser. Giebt nach kurzem Erwärmen mit Natronlauge nach dem Neutralisiren der Flüssigkeit mit Salzsäure eine braunviolette Färbung mit $FeCl_3$.

7,9-Dimethylpuron $C_7H_{12}O_2N_4$ =

```
NH—CH₂
CO  CH—N(CH₃)
NH—CH—N(CH₃) >CO
```

B. Durch elektrolytische Reduction der 7,9-Dimethylharnsäure (Spl. Bd. I, S. 750) in schwefelsaurer Lösung (T., *B.* **34**, 283). — Krystalle aus Methylalkohol.

1,3,7-Trimethylpuron $C_8H_{14}O_2N_4$ =

```
CH₂ N—CH₃
OC  CH.N(CH₃)
CH₃.N—CH.NH —— >CO
```

B. Durch elektrolytische Reduction des Hydroxykaffeïns (Spl. Bd. III, S. 706) in schwefelsaurer Lösung bei 4—9° (T., *B.* **34**, 285). — Doppelspitzige Pyramiden oder sehr schiefwinklige Parellelopipede aus Chloroform + Aether; Krystallkörner oder Nädelchen aus Aceton; Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 200°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, löslich in 9,5 Thln. siedendem Chloroform, schwer löslich in Benzol, fast unlöslich in Aether und CS_2. Färbt sich mit Mineralsäuren blutroth. Entfärbt $KMnO_4$ nur langsam, Bromwasser gar nicht. Giebt keine Murexidreaction. Spaltet durch Kochen mit Barytwasser CO_2 ab. Wird von siedender Natronlauge, sowie durch Einleiten von HCl in die Chloroformlösung in 1,3,7-Trimethylisopuron (S. 911) übergeführt. — **Pikrat** $C_8H_{14}O_2N_4.C_6H_3O_7N_3$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 128,5°. Ziemlich leicht löslich in Wasser mit goldgelber Farbe, schwer in Chloroform.

1,3,7,9-Tetramethylpuron $C_9H_{18}O_2N_4$ =

```
CH₂.N—CH₃
OC  CH.N(CH₃)
CH₃.N—CH.N(CH₃) >CO
```

B. Durch elektrolytische Reduction der Tetramethylharnsäure (Spl. Bd. I, S. 751) in schwefelsaurer Lösung bei 0—10° (T., *B.* **34**, 289). — Krystalle (aus Aceton + Aether). Schmelzp.: 170°. Unter geringer Zersetzung destillirbar. Sehr leicht [illegible] Wasser und Aceton, löslich in etwa 15 Thln. siedendem Essi[illegible] nur sehr langsam.

Spaltet beim Kochen mit Barytwasser CO_2 und Methylamin ab. Wird von Natronlauge nicht isomerisirt.

Acetyl-1,3,7-Trimethylpuron $C_{10}H_{16}O_3N_4 = C_5H_4O_3N_4(CH_3)_3(CO.CH_3)$. *B.* Durch 14-stdg. Kochen von 1,3,7-Trimethylpuron (S. 910) mit 10 Thln. Acetanhydrid (T., *B.* **34**, 287). — Mikroskopische Platten aus Essigester. Schmelzp.: 184°. Leicht löslich in Wasser, löslich in ca. 20 Thln siedendem Essigester. Beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure entsteht langsam eine rothe Färbung.

Isopuron $C_5H_8O_3N_4$ (desmotrope Form des Purons?) =

```
      N — CH2
      ¨    .
HO.C     CH.N
      .    .    >C.OH?
      NH.CH.NH
```

B. Durch elektrolytische Reduction der Harnsäure in schwefelsaurer Lösung neben Puron (S. 910), Tetrahydroharnsäure und anderen Producten (Tafel, *B.* **34**, 270). Durch Erwärmen von Puron mit Alkalien oder alkoholischer Schwefelsäure (T.). — Scheidet sich aus Wasser in Körnern (löslich in 11 Thln. siedendem Wasser) oder in leichter löslichen, wenig charakteristischen Krystallformen ab. Zersetzt sich gegen 240°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol, löslich in Natronlauge und Barytwasser, unlöslich in Soda und Ammoniak. Die Salze mit Mineralsäuren werden von Wasser zerlegt. Entfärbt Permanganat und Bromwasser sofort. Reducirt Kupfer- und Silber-Salze. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung braunviolett, die alkoholische und stark salzsaure Lösung braun. Liefert durch Kochen mit Acetanhydrid zunächst ein Triacetylderivat (s. u.), dann unter Abspaltung von CO, eine Verbindung $C_{16}H_{22}O_7N_4$ (s. u.). — $C_5H_8O_3N_4.HNO_3$. Nädelchen. Färbt sich bei 100° gelb. Schwer löslich in Alkohol. — Pikrat. Nädelchen. In viel Wasser unter theilweiser Zersetzung löslich.

Verbindung $C_{16}H_{22}O_7N_4$ =

```
CH3.CO.N.CH2
   OC<     >CH.N(CO.CH3)2(?)
CH3.CO N.CH.N(CO CH3)2
```

B. Durch 12-stdg. Kochen von Isopuron (s. o.) mit 10 Thln. Essigsäureanhydrid (T., *B.* **34**, 273). — Mikroskopische Prismen oder Blättchen (aus viel Wasser). Sintert bei 154°, schmilzt bei 159°. Löslich in 21 Thln. siedendem Alkohol.

3-Methylisopuron $C_6H_{10}O_3N_4$ =

```
NH      CH2
 .       .
CO      CH.NH
 .       .     >C.OH
N(CH3) CH.N
```

(bezw. tautomere Formeln). *B.* Neben 3-Methylpuron (S. 910), durch elektrolytische Reduction von δ- oder ζ-Methylharnsäure in schwefelsaurer Lösung (T., *B.* **34**, 281). Durch Einwirkung von Alkalien auf 3-Methylpuron (T.). — Nadeln mit $2H_2O$ aus Wasser. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung braunviolett.

1,3,7-Trimethylisopuron $C_8H_{14}O_3N_4$ =

```
CH3.N — CH2
 .       .
OC      CH.N(CH3)
 .       .        >C.OH (?)
CH3.N — CH.N
```

B. Durch 10 Minuten langes Erhitzen von 3 g 1,3,7-Trimethylpuron (S. 910) mit 30 g 10%iger Natronlauge auf 100° (T., *B.* **34**, 288). — Krystalle aus Chloroform. Schmelzp.: 211—212°. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung violettbraun.

Triacetylisopuron $C_{11}H_{14}O_6N_4 = C_5H_5O_3N_4(CO.CH_3)_3$. *B.* Durch 5-stdg. Kochen von Isopuron (s. o.) mit 10 Thln. Acetanhydrid (T., *B.* **34**, 273). — Nädelchen aus Essigester. Schmelzp.: 197°. Ziemlich schwer löslich in heissem Wasser, löslich in 22 Thln. heissem Essigester.

7) ***Aminodimethylkyanidin*** $(CN)_3(CH_3)_2NH_2$ *s. Hptw. Bd. I, S. 1455—1435 u. Spl. Bd. I, S. 802.*

4. *Basen $C_6H_{10}N_4$ (*S. 1242—1245*).

1) ***1,2,3,4-Tetraaminobenzol*** $C_6H_2(NH_2)_4$ (*S. 1242—1243*). *B.* Durch Reduction von Tetranitrosobenzol (Spl. Bd. II, S. 45) mit $SnCl_2$ (Nietzki, Geese, *B.* **32**, 505).

2) ***1,2,3,5-Tetraaminobenzol*** $C_6H_2(NH_2)_4$ (*S. 1243*). *B.* Durch Reduction von 1,2,3,5-Tetranitrobenzol oder Pikrylhydroxylamin (Hptw. Bd. II, S. 453) mit $SnCl_2$ + HCl (Nietzki, Dietschy, *B.* **34**, 57).

3) ***1,2,4,5-Tetraaminobenzol*** $C_6H_2(NH_2)_4$ (*S. 1243—1244*). **1,5-Bis-o-aminophenylamino-2,4-Diaminobenzol** $C_{18}H_{20}N_6$ =

```
⬡ —NH— ⬡ —NH— ⬡
 .NH2  H2N.  .NH2  H2N.
```

B. Durch Reduction von Bis-o-Aminophenyl-4,6-Dinitro-m-Phenylendiamin (S. 872) mit Zinnchlorür und Salzsäure bei Gegenwart von metallischem Zinn (NIETZKI, SLABOSZEWICZ, *B.* **34**, 3729). — Sowohl die freie Base, wie die Salze sind leicht oxydirbar zu 2-o-Aminoanilino-3-Aminophenazin (S. 952). — $C_{18}H_{20}N_6.4HCl$. — $C_{18}H_{20}N_6.4HCl.ZnCl_2$.

1,2,4,5-Tetranilinobenzol, Hydrazophenin $C_6H_2(NH.C_6H_5)_4$ *s. Spl. Bd. III, S. 260.*

Tetraacetylderivat des 1,2,4,5-Tetraaminobenzols $C_6H_2(NH.CO.CH_3)_4$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1274, Z. 13 v. u.*

6) ***1,4-Dihydrazinobenzol*** $H_2N.NH.C_6H_4.NH.NH_2$. **Dihydrochinonbisaminoguanidin** $[(H_2N)(HN:)C.NH.NH]_2C_6H_4$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1223.*

p-Hydrazinophenyl-Methyl-Oxbiazolon $\begin{matrix} H_2N.NH.C_6H_4.N-N \\ CO.O \end{matrix}\!\!>\!C.CH_3$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1127, Z. 20 v. o.*

7) ***4,5-Dimethyl-2,6-Diaminopyrimidin*** $\begin{matrix} N.C(NH_2):N \\ H_2N.C.C(CH_3):C.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus 4,5-Dimethyl-2-Amino-6-Chlorpyrimidin (S. 778) und alkoholischem Ammoniak bei 180° (SCHLENKER, *B.* **34**, 2827). — Prismen oder Rhomben. Schmelzp.: 192°. Unzersetzt destillirbar. Schwer löslich in Aether und Ligroïn, sonst leicht löslich. Die wässerige Lösung bläut Lackmus. — $(C_6H_{10}N_4.HCl)_2PtCl_4$. Schmelzp.: 250°.

4,5-Dimethyl-2-Amino-6-Anilinopyrimidin $C_{12}H_{14}N_4 = \begin{matrix} N.C(NH_2):N \\ C_6H_5.NH.C.C(CH_3):C.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 4,5-Dimethyl-2-Amino-6-Chlorpyrimidin (S. 778) mit Anilin (SCH., *B.* **34**, 2818). — Pyramiden. Schmelzp.: 202—203°. Löslich in heissem Wasser und den meisten organischen Mitteln.

4,5-Dimethyl-6-Amino-2-Anilinopyrimidin $C_{12}H_{14}N_4 = \begin{matrix} N.C(NH.C_6H_5):N \\ H_2N.C.C(CH_3)\!=\!=\!C.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 4,5-Dimethyl-6-Amino-2-Chlorpyrimidin (S. 778) mit Anilin (SCH., *B.* **34**, 2822). — Stäbchen oder Tafeln. Schmelzp.: 166°. Unzersetzt destillirbar. Löslich in heissem Wasser; die Lösung bläut Lackmus. Unlöslich in Ligroïn, sonst leicht löslich. löslich in verdünnter Salzsäure.

4,5-Dimethyl-2,6-Dianilinopyrimidin $C_{18}H_{18}N_4 = \begin{matrix} N.C(NH.C_6H_5):N \\ C_6H_5.NH.C.C(CH_3)\!=\!=\!C.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus 4,5-Dimethyl-2,6-Dichlorpyrimidin (S. 557) beim Erhitzen mit Anilin (SCH., *B.* **34**, 2827). — Prismen aus Aceton. Schmelzp.: 183—184°. Unzersetzt destillirbar. Schwer löslich in Alkohol und Ligroïn.

5. *Basen $C_7H_{12}N_4$ (*S. 1245*).

3) ***2-Hydrazino-4-Methyl-5-Aethyl-Pyrimidin*** $H_2N.NH.C\!<\!\begin{matrix} N\;\;\;\;CH \\ N.C(CH_3) \end{matrix}\!>\!C.C_2H_5$.

2-Phenylhydrazino-4-Methyl-5-Aethylpyrimidon(6) $C_{13}H_{16}ON_4 = C_6H_5.NH.NH.C\!<\!\begin{matrix} NH-CO \\ N.C(CH_3) \end{matrix}\!>\!C.C_2H_5$. *B.* Bei 5-stdg. Kochen von 5 g Phenylaminoguanidin-Chlorhydrat (Hptw. Bd. IV, S. 1221) und 1,4 g trockenem Na_2CO_3 mit 4,25 g Aethylacetessigester (Spl. Bd. I, S. 243) in 40 ccm Alkohol (PELLIZZARI, *G.* **21** I, 338; P., RONCAGLIOLO, *G.* **31** I, 519). — Nädelchen, bei 215° erweichend, gegen 235° schmelzend. Löslich in siedendem Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

4) ***4-Methyl-5-Aethyl-2,6-Diaminopyrimidin*** $H_2N.C\!<\!\begin{matrix} N.C(CH_3) \\ N:C.NH_2 \end{matrix}\!>\!C.C_2H_5$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von 5 g 4-Methyl-5-Aethyl-2-Amino-6-Chlorpyrimidin (S. 781) mit 30 ccm alkoholischem Ammoniak auf 140° (BYK, *B.* **36**, 1920). — Oktaëder (aus Benzol oder Nitrobenzol). Schmelzp.: 161—162°. Kp: ca. 310°. Zeigt einen stark zum Husten reizenden, nikotinartigen Geruch. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in Aether und Ligroïn — $C_7H_{12}N_4.H_2PtCl_6$. Sechsseitige Blättchen. Färbt sich gegen 220° und ist bei 250° völlig zersetzt.

4-Methyl-5-Aethyl-2-Amino-6-Anilinopyrimidin $C_{13}H_{16}N_4 = N_2C_4(CH_3)(C_2H_5)(NH_2)(NH.C_6H_5)$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Methyl-5-Aethyl-2-Amino-6-Chlorpyrimidin (S. 781) mit Anilin im Xylolbade (B., *B.* **36**, 1920). — Stäbchen (aus Benzol oder Wasser). Schmelzp.: 158—159°. Unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, ziemlich löslich in Ligroïn, schwer in Aether.

4-Methyl-5-Aethyl-2,6-Dianilinopyrimidin $C_{19}H_{20}N_4 = N_2C_4(CH_3)(C_2H_5)(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Methyl-5-Aethyl-2,6-Dichlorpyrimidin (S. 560) mit Anilin im Xylolbade (B., *B.* **36**, 1922). — $C_{19}H_{20}N_4.HCl$. Krystalle (aus Eisessig oder viel Wasser). Verfärbt sich bei 285°, schmilzt bei 297°. Nur in Nitrobenzol und Eisessig leichter löslich.

7. *Basen $C_9H_{16}N_4$ (*S. 1245*).

Methylenbisantipyrintetrajodid $\left[\begin{matrix}CH_3.N.N(C_6H_5).CO \\ CH_3.CJ\text{———}CJ-\end{matrix}\right]_2CH_2$ *s. S. 937.*

Carbonsäure der Basen $C_nH_{2n-6}N_4$.

Tetrabromid der Diantipyrinessigsäure $\left[\begin{matrix}CH_3.N.N(C_6H_5).CO \\ CH_3.CBr\text{———}CBr-\end{matrix}\right]_2CH.CO_2H$ *siehe Hptw. Bd. IV, S. 1266.*

E. *Basen $C_nH_{2n-4}N_4$ (*S. 1245–1246*).

Bezifferung des Bipyrazolkernes $C_6H_6N_4$ = (2)N—NH(1)—C—NH(6)—N(5); (3)HC——C——CH(4) (MICHAELIS, BENDER, *B.* **36**, 523).

Vor I. Basen $C_5H_6N_4$

1) *1,6-Dihydropurin* HN—CH₂ / HC C.NH>CH / N—C.N= . **2-Oxy-1,6-Dihydropurin, Desoxyxanthin** $C_5H_6ON_4$ = HN—CH₂ / OC C.NH>CH / HN—C.N= . *B.* Durch elektrolytische Reduction des Xanthins (Spl. Bd. III, S. 700) in 75%iger Schwefelsäure unterhalb 12° (TAFEL, ACH, *B.* **34**, 1165). — Wasserfreie Würfel oder Nädelchen mit $1H_2O$ aus Wasser (aus übersättigten Lösungen wasserfrei als körniges Krystallpulver). Wird bei 107° wasserfrei. Bräunt sich oberhalb 250°, ohne zu schmelzen. Löslich in 245 Thln. siedendem Alkohol oder 7—10 Thln. siedendem Wasser. Besitzt schwach alkalische und schwach saure Eigenschaften. Die alkalischen Lösungen bräunen sich an der Luft, sind aber im übrigen beständig. In den sauren Lösungen tritt beim Erwärmen Zersetzung ein unter lebhafter Entwickelung von CO_2. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. — **Pikrat** $C_5H_6ON_4.C_6H_3O_7N_3$. Nädelchen. Löslich in ca. 160° siedendem Wasser unter theilweiser Zersetzung.

3-Methyl-2-Oxy-1,6-Dihydropurin, 3-Methyldesoxyxanthin $C_6H_8ON_4$ = HN—CH₂ / OC C.NH>CH / CH₃.N—C.N= . *B.* Durch elektrolytische Reduction von 3-Methylxanthin (S. 923) in 50%iger Schwefelsäure (T., WEINSCHENK, *B.* **33**, 3370). — Vierseitige Prismen oder Nadeln mit $1H_2O$ aus Wasser. Zersetzt sich, wasserfrei, bei 210—220° unter Braunfärbung. Löslich in etwa 10 Thln. siedendem Wasser bezw. in etwa 135 Thln. Wasser von 20°, sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in Mineralsäuren und Aetzlaugen. Durch Oxydation mit Brom in Eisessig entsteht 3-Methyl-2-Oxypurin (S. 920). — $(C_6H_8ON_4)_2.H_2SO_4$. Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Wasser. — **Pikrat** $C_6H_8ON_4.C_6H_3O_7N_3$. Prismen. Zersetzt sich oberhalb 200°. Löslich in ca. 100 Thln. siedendem Wasser.

7-Methyl-2-Oxy-1,6-Dihydropurin, Desoxyheteroxanthin $C_6H_8ON_4$ = HN—CH₂ / OC C.N(CH₃)>CH / C.N= . *B.* Durch elektrolytische Reduction von Heteroxanthin (Spl. Bd. III,

S. 701) in 50%iger Schwefelsäure (T., W., *B.* 33, 3374). — Prismen oder tafelförmige Krystalle aus Wasser. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 260—264°. Löslich in ca. 11 Thln. siedendem Wasser, 257 Thln. Wasser von 18°. Schwer löslich in Alkoholen, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform, in verdünnten Alkalien nicht leichter als in Wasser löslich, in verdünnten Mineralsäuren leicht löslich. Durch Oxydation entsteht 7-Methyl-2-Oxypurin (S. 920). — $C_6H_8ON_4.HCl$. Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $(C_6H_8ON_4)_2H_2SO_4$. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_6H_8ON_4.C_6H_3O_7N_3$. Nädelchen aus Wasser. Löslich in etwa 95 Thln. siedendem Wasser.

3,7-Dimethyl-2-Oxy-1,6-Dihydropurin, Desoxytheobromin $C_7H_{10}ON_4$ =

```
HN—CH₂
 ·   ·
OC   C.N.CH₃
 |   ‖  >CH
CH₃.N—C.N
```

B. Durch elektrolytische Reduction des Theobromins (Spl. Bd. III, S. 701) in schwefelsaurer Lösung (T., *B.* 32, 3195; D.R.P. 108577; *C.* 1900 I, 1175). — Nadeln oder Prismen mit $2H_2O$ aus Wasser, die langsam im Vacuum, rasch bei 100° wasserfrei werden, gegen 200° sintern, sich allmählich braun bezw. schwarz färben und gegen 215° schmelzen; löslich in weniger als 1 Thl. siedendem Wasser, in 132 Thln Wasser von 19° und in weniger als 2 Thln. siedendem Alkohol, schwer löslich in warmem Essigester und Chloroform. Die wasserfreie Verbindung krystallisirt aus Benzol ebenfalls in Nadeln oder Prismen; ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol, schwer in warmem Benzol und Essigester, leicht in $CHCl_3$. Aether löst Desoxytheobromin fast gar nicht. Die wässerige Lösung giebt bis zur Verdünnung 1:20000 mit Wismuthkaliumjodid einen ziegelrothen Niederschlag, der allmählich krystallinisch wird. $AgNO_3$ fällt feine, in heissem Wasser und verdünnter Salpetersäure leicht lösliche Nädelchen. $KMnO_4$ wird sofort entfärbt. Ammoniakalische Silberlösung, auch Silberacetat werden unter Spiegelbildung reducirt. Ammoniakalische Kupferlösung giebt einen dunkelbraunen Niederschlag; FEHLING'sche Lösung dagegen bleibt selbst bei kurzem Kochen unverändert. Nach der Oxydation mit $KClO_3$ + HCl wird die Murexidreaction (vgl. Spl. Bd. I, S. 747) sehr schön erhalten. Kochendes Barytwasser zersetzt die Base unter Abspaltung von 1 Mol. CO_2. Durch Oxydation mit Silberacetat oder PbO_2 in essigsaurer Lösung entsteht 3,7-Dimethyl-2-Oxypurin (S. 921). Brom erzeugt in wässeriger Lösung eine Reihe von Spaltungsproducten; in $CHCl_3$- oder Eisessig-Lösung liefert es dagegen 3,7-Dimethyl-2-Oxy-6-Brom-1,6-Dihydropurin bezw. dessen Bromhydrat, das sich durch Umkrystallisiren aus wasserhaltigen Solventien in bromwasserstoffsaures 3,7-Dimethyl-2-Oxypurin umwandelt. — $C_7H_{10}ON_4.HCl$. Prismen aus Alkohol. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in heissem Alkohol. — $C_7H_{10}ON_4.HgCl_2$. Feinkrystallinischer Niederschlag, der sich zwischen 120° und 150° zersetzt bezw. in eine dickflüssige trübe Masse umwandelt. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser. Bei längerem Erhitzen der Lösung fällt Calomel aus. — Pikrat $C_7H_{10}ON_4.C_6H_3O_7N_3$. Goldgelber feinkrystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich bei etwa 205° unter Gasentwickelung. Löslich in ca. 600 Thln. siedendem Wasser.

1,3,7-Trimethyl-2-Oxy-1,6-Dihydropurin, Desoxykaffeïn $C_8H_{12}ON_4 + H_2O$ =

```
CH₃.N—CH₂
 ·    ·
OC    C.N.CH₃
 |    ‖  >CH  + H₂O
CH₃.N—C.N
```

B. Beim Schmelzen von 3,7-Dimethyl-2-Oxypurin-1-Methylhydroxyd (S. 921), neben Kaffeïn (Spl. Bd. III, S. 704) und anderen Producten (BAILLIE, T., *B.* 32, 3219). Durch elektrolytische Reduction von Kaffeïn in schwefelsaurer Lösung (B., T., *B.* 32, 75, 3209; T., SCHMITZ, *Z. El. Ch.* 8, 283; BÖHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 108577; *C.* 1900 I, 1175). — Krystallisirt aus ca 10 Thln. Essigester mit 1 Mol. H_2O in Nadeln, wasserfrei in körnigen Krystallen. Schmilzt wasserhaltig, rasch erhitzt, gegen 118°, wasserfrei bei 147—148°. Kp_{15-16}: 245—248°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$ und Aceton, kaum löslich in Aether. Die neutral reagirende wässerige Lösung entfärbt Bromwasser und reducirt $KMnO_4$-Lösung sofort. Der Abdampfrückstand nach der Oxydation mit $KClO_3$ + HCl wird von Ammoniak violett gefärbt. Aus verdünnten Lösungen fällt Wismuthkaliumjodid ein zinnoberrothes Pulver, Phosphormolybdänsäure einen weissen, erdigen, beim Stehen stahlblau werdenden Niederschlag. Die wässerige Lösung färbt sich auf Zusatz von $AgNO_3$ roth, beim Erwärmen bildet sich ein Silberspiegel. Ist gegen Alkalien sehr, gegen Säuren weniger beständig. Beim Kochen mit Barytwasser tritt Spaltung in Ameisensäure, CO_2, NH_3, Methylamin und eine Aminosäure ein. Bei der Einwirkung von Brom entsteht das 3,7-Dimethyl-2-Oxypurin-1-Methylbromid (S. 921); die Oxydation mit PbO_2 in Eisessig ergiebt das entsprechende 1-Methylacetat. Pharmakologische Wirkung: SCHMIEDEBERG, *B.* 34, 2556. — $C_8H_{12}ON_4.HCl$. Nadeln (aus 5,5 Thln. siedendem Alkohol), die sich von 185° ab färben und bei

220° unter Gasentwickelung schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, unlöslich in Aether und $CHCl_3$. Beim Erwärmen der wässerigen Lösung mit Kupferacetat scheiden sich farblose Nädelchen neben einem grünlich-weissen, amorphen Niederschlag ab. — $C_8H_{12}ON_4.2HgCl_2$. Nädelchen. Schwer löslich in heissem Wasser und Alkohol, leichter in Holzgeist. — $C_8H_{12}ON_4.CuCl$. Farblose, asbestähnliche Nädelchen, die sich, unter Luftabschluss erhitzt, erst oberhalb 280° zersetzen. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. — Platinsalz. Goldgelbe Nädelchen. Fast unlöslich in heissem Alkohol, löslich in siedendem Wasser unter Zersetzung. — $C_8H_{12}ON_4.H_2SO_4$. Nadeln aus Alkohol, die sich bei ca. 195° rothbraun färben und bei 205—210° unter Gasentwickelung schmelzen. Löslich in 30 Thln. siedendem Alkohol. — Pikrat $C_8H_{12}ON_4.C_6H_3O_7N_3$. Schwefelgelbe Nädelchen oder mikroskopische Rhomboëder (aus 65 Thln. Wasser). Schmilzt bei 194—195° unter Gasentwickelung. Fast unlöslich in Alkohol.

Desoxykaffeïnjodmethylat $C_9H_{15}ON_4J = C_8H_{12}ON_4.CH_3J$. *Vielleicht Gemisch von 2 Isomeren. B.* Aus Desoxykaffeïn (S. 914) und CH_3J bei 100° (B., T., *B.* **32**, 3212). — Prismen aus Alkohol, die schon unter 100° sintern, bei 165° völlig geschmolzen sind und sich gegen 180° unter Gasentwickelung zersetzen.

2) ***4,5-Dihydropurin***

```
N=CH
HC   CH.NH
N—CH—N    >CH.
```

Dialkoxyhydroxykaffeïne

```
N(CH3).CO
CO      C(O.R).N(CH3)
N(CH3).C(O.R).NH———    >CO
```

s. Hptw. Bd. III, S. 961 u. Spl. Bd. III, S. 707.

2. *Basen $C_7H_{10}N_4$ (*S. 1246*).

2) ***Benzenylazidin*** $C_6H_5.C{<}^{N-NH_2}_{NH.NH_2}$. **Diphenylderivat** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1246, Z. 6 v. o.*

3. *Basen $C_8H_{12}N_4$ (*S. 1246*).

2) ***Bismethylen-bisdihydropyrazol:***

```
           CH2                               CH2
    CH.CH       CH.CH2                CH.CH       CH.NH
N                        N   oder  N                      N.
    NH.CH       CH.NH                 NH.CH       CH.CH2
           CH2                               CH2
```

Diketoderivat, 1,4-Diketobenzo-bisdihydropyrazol $C_8H_8O_2N_4$ =

```
            CO                                  CO
    CH.HC        CH.CH                  CH.HC        CH.NH
N                        N    oder   N                        N.
    NH.HC        CH.NH                  HN.HC        CH.CH
            CO                                  CO
```

B. Durch Zufügen von eiskalter ätherischer Diazomethanlösung (Spl. Bd. I, S. 848) zu ätherischer Chinonlösung, Vermischen mit Alkohol, Eingiessen der 1 Stunde bei 0° aufbewahrten Flüssigkeit in verdünnte Natronlauge und Ansäuern der alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure (v. PECHMANN, SEEL, *B.* **32**, 2295). — Pulver, das sich zwischen 280—300° zersetzt. Unlöslich in den gewöhnlichen Solventien. Aus der gelben alkalischen Lösung fällen conc. Alkalien gelbe Nadeln. Aus der durch Kochen mit Soda erhaltenen Lösung scheidet sich die Verbindung beim Erkalten in mikroskopischen Warzchen aus.

Diacetylderivat $C_{12}H_{12}O_4N_4 = C_8H_6O_2N_4(CO.CH_3)_2$. Gelbstichige Nadeln (aus Essigsäureanhydrid + Eisessig), die sich oberhalb 300° bräunen. Unlöslich in den gewöhnlichen Solventien (v. P., S., *B.* **32**, 2296).

Bis-Phenylhydrazon $C_{20}H_{20}N_8 = N_4C_8H_8(:N.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Durch kurzes Kochen von Diketobenzo-bisdihydropyrazol (s. o.) mit Phenylhydrazin (v. P., S., *B.* **32**, 2296). — Gelbes mikrokrystallinisches Pulver. Schmelzp.: 266°. Schwer löslich. Lösung in conc. Schwefelsäure blau. $FeCl_3$ färbt die Lösung in Essigsäure erst roth und fällt dann einen rothbraunen Niederschlag.

F. *Basen $C_nH_{2n-4}N_4$ (*S. 1246—1266*).

Zusammenfassende Darstellung der *Puringruppe:* E. Fischer, *B.* **32**, 435. Pharmakologische Wirkung der Purinderivate: Schmiedeberg, *B.* **34**, 2550. Nachweis der Purinkörper im Harn und Trennung: Krüger, Schmidt. *B.* **32**, 2681.

Vor I. Pyrazolopyrazol $C_4H_2N_4$ = N<(N=C.CH)(CH.C=N)>N.

Pyrasolonopyrasolon HN<(N=C.CO)(CO.C=N)>NH *s. Hptw. Bd. IV, S. 535.*

N=CH
HC C.NH
N—C—N

I. *Purin $C_5H_4N_4$ = (HC⋮⋮N—C—N, N=CH, C.NH)>CH (*S. 1246—1257*). *B.* Durch Kochen von 2,6-Dijodpurin (S. 917) mit Zinkstaub und Wasser unter Einleiten von CO_2 und Zerlegen der ausgeschiedenen Zinkverbindung mit H_2S (E. Fischer, *B.* **31**, 2564). — Mikroskopische, häufig zu Kugeln verwachsene Nädelchen (aus Toluol oder Alkohol). Schmelzp.: 216—217° (corr.). Verflüchtigt sich bei höherer Temperatur theilweise unzersetzt. Sehr leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, weniger in heissem Essigester und Aceton, sehr wenig in Aether und $CHCl_3$. Die wässerige Lösung giebt mit Phosphorwolframsäure einen weissen, äusserst feinen Niederschlag, der die Flüssigkeit milchig trübt. Tanninlösung bewirkt eine weisse flockige Fällung. Jodwismuth-Jodkaliumlösung scheidet einen rothen körnigen, in der Hitze löslichen Niederschlag ab. Jodkalium, Nessler's Reagens und Ferrocyanwasserstoffsäure rufen keine Fällung hervor. Brom scheidet aus der Lösung in rauchender Salzsäure eine gelbrothe, schön krystallisirte Masse ab, die sich beim Erwärmen löst. Gegen Oxydationsmittel ist Purin ziemlich beständig. Die Murexidreaction zeigt es nicht. Pharmakologische Wirkung: Schmiedeberg, *B.* **34**, 2551. — Chlorhydrat. **Unregelmässig ausgebildete Nadeln oder Prismen (aus rauchender Salzsäure).** Sehr leicht löslich in Wasser und 20%iger Salzsäure. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Krystallinisches Pulver. — Platinsalz. Nadeln. — Goldsalz. Körnige Masse. — Nitrat $C_5H_4N_4.HNO_3$. Knollige Aggregate aus Wasser. Schmilzt gegen 205° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in heissem Wasser, ziemlich schwer in heissem Alkohol. — Sulfat. Sehr leicht lösliche Nädelchen. — Pikrat $C_5H_4N_4.C_6H_3O_7N_3$. Blättchen (aus ca. 20 Thln. heissem Wasser), die gegen 208° schmelzen.

Natriumsalz. Büschelförmig verwachsene Nadeln aus Natronlauge. Sehr leicht löslich in Wasser. — Baryumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser. — Zinksalz. Fein pulveriger Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — Silbersalz. Körnig-krystallinisches Pulver (aus verdünnter Salpetersäure).

N=CCl
ClC C.NH
N—C—N

***2,6,8-Trichlorpurin** $C_5HN_4Cl_3$ = (ClC⋮⋮N—C—N, N=CCl, C.NH)>CCl (*S. 1246*). {*B.* .... Erhitzen .... 2,6-Dichlor-8-Oxypurin .... $POCl_3$ (E. Fischer, *B.* **30**, 2221}; D.R.P. 96368; *C.* **1898** I, 1252). — Bei der Reduction mit HJ + PH_4J entsteht Hydurinphosphorsäure (s. u.) (E. F., *B.* **31**, 2546); führt man die Reaction bei 0° durch, so bildet sich 2,6-Dijodpurin (S. 917) (E. F., *B.* **31**, 2561). Während Trichlorpurin gegen Alkalien sehr beständig ist, spalten seine Methylderivate bei der Einwirkung von Alkali leicht Chlor ab (E. F., *B.* **31**, 3271). Aehnliche Unterschiede zeigen sich bei der Einwirkung von KSH (E. F., *B.* **31**, 3276). Trichlorpurin tauscht bei der Einwirkung von wässeriger KSH-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 24 Stunden kein Halogen aus, liefert aber beim Erhitzen mit stark überschüssiger KSH-Lösung auf 100° Trisulfhydrylpurin (S. 930) (E. F., *B.* **31**, 443).

Hydurinphosphorsäure $C_4H_9O_3N_4P = C_4H_7N_4.PO_3H_2$. *B.* Das Jodhydrat entsteht durch Eintragen von Trichlorpurin (s. o.) in die zehnfache Menge farbloser Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) unter Kühlung, Zufügen von PH_4J, 1-stdg. Aufbewahren der Mischung unter Eiskuhlung und darauffolgendes 24-stdg. Schütteln bei Zimmertemperatur (E. F., *C.* **1898** I, 52; *B.* **31**, 2546). — Die freie Säure ist nicht beständig. Beim Erwärmen mit Salzsäure zersetzt sich das Chlorhydrat unter Abspaltung von Phosphorsäure und Salmiak. Die wässerige Lösung der Salze färbt sich bald immer tiefer roth und scheidet beim Kochen einen amorphen schwarzen Niederschlag ab, während die Purpurfarbe der Flüssigkeit in ein schmutziges Braunroth übergeht. Beim Erwärmen mit verdünntem Alkali entwickeln sie NH_3. Ammoniak giebt mit den Salzen zunächst eine farblose Lösung,

die aber bald violettroth und schliesslich tiefpurpurn wird. Barytwasser verhält sich ebenso, während gleichzeitig ein Niederschlag von Baryumphosphat entsteht. Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte reducirt. FEHLING'sche Lösung liefert eine tiefviolette Flüssigkeit, aus der sich beim Kochen ein schmutziger Niederschlag abscheidet. $NaNO_2$ färbt die wässerige Lösung des Chlorhydrats sofort dunkel und scheidet einen dunkelgefärbten Niederschlag aus. — $C_4H_9O_5N_4P.HCl$. Farbloses krystallinisches Pulver. Ziemlich leicht löslich in Wasser von 50°. — $C_4H_9O_5N_4P.HJ + H_2O$. Vierseitige Platten. Zersetzt sich schon unter 100°. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser.

N═C.J
J.C C.NH
N—C—N >CH.

2,6-Dijodpurin $C_5H_2N_4J_2$ = (s. obige Formel) >CH. *B.* Durch 24-stdg. Einwirkung von Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) + PH_4J auf 2,6,8-Trichlorpurin (S. 916) bei 0° (E. F., *B.* 31, 2561). — Krystallinisches Pulver. Schmilzt gegen 224° (unter Zersetzung). Löslich in ca. 800—900 Thln. siedendem Wasser oder 65 Thln. siedendem Alkohol. Ziemlich schwer löslich in heisser conc. Salzsäure, leicht in verdünntem Alkali. Wird von Salpetersäure (D: 1,4) unter Abscheidung von Jod zerstört. Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure Xanthin (Spl. Bd. III, S. 700). Wird beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser zu Purin reducirt. — Natriumsalz. Krystallinisches Pulver. — Kaliumsalz. Nädelchen, die meist kugelig verwachsen sind.

N═CH
HC C.N(CH_3)
N—C——N >CH.

Methylpurin $C_6H_6N_4$. a) 7-Methylpurin (s. obige Formel) >CH. *B.* Entsteht in geringer Menge bei der Reduction von 7-Methyl-2,6-Dichlorpurin (S. 918) mit HJ + PH_4J, neben 7-Methyl-2-Jodpurin (S. 918) (E. FISCHER, *B.* 31, 2559). — *Darst.* Durch Kochen von 7-Methyl-2-Jodpurin mit Zinkstaub und Wasser (E. F.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 184° (corr.). Löslich in etwa 9 Thln. siedendem Alkohol, erheblich schwerer löslich in Benzol, sehr leicht in Wasser, unlöslich in conc. Alkali. Molekulare Verbrennungswärme: 820,60 Cal. bei const. Druck (BERTHELOT, *C. r.* 130, 367). Beständig gegen heisse verdünnte Salpetersäure. Aus der salzsauren Lösung fällt Brom einen gelbrothen krystallinischen Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst und in gelbrothen Prismen beim Erkalten wieder abscheidet. Pharmakologische Wirkung: SCHMIEDEBERG, *B.* 34, 2552. — Chlorhydrat, Nitrat (Prismen oder Tafeln) und Sulfat sind in Wasser sehr leicht löslich. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Schief abgeschnittene Prismen aus Wasser, die bei 252° (corr.) nach vorhergehendem Sintern schmelzen. — Platinsalz. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heisser verdünnter Salzsäure. — Goldsalz. Scheidet sich als Oel ab, das bald zu einem Haufwerk feiner Nadeln erstarrt. — Silbersalz. Mikroskopische wetzsteinförmige Kryställchen.

7-Methylpurin-Jodmethylat $C_7H_9N_4J = C_6H_6N_4.CH_3J$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 7-Methylpurin (s. o.) mit CH_3J und Methylalkohol auf 100° (E. F., *B.* 31, 2561). — Gelbliche lancettartige Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 231—232° (corr.). Sehr leicht löslich in Wasser. Bei der Behandlung der wässerigen Lösung mit Ag_2O entsteht eine alkalisch reagirende, ammoniakalisch riechende Flüssigkeit.

N═CH
HC C——N
N—C.N(CH_3) >CH.

b) 9-Methylpurin (s. obige Formel) >CH. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von 9-Methyl-2(?)-Jodpurin (S. 918) mit 13 Thln. Wasser und 4 Thln. Zinkstaub (E. F., *B.* 31, 2573). — Nadeln aus Toluol. Schmilzt bei 162—163° (corr.) und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur. Sublimirt schon bei 100°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in 5—6 Thln. siedendem Toluol. — Chlorhydrat, Nitrat und Sulfat sind in Wasser sehr leicht löslich. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Krystallinischer Niederschlag. Ziemlich schwer löslich. — Goldsalz. Spiessartige Nadeln. — Silbersalz. Krystallinischer Niederschlag. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser.

N═CH
HC C——N
N—C.N(C_6H_5) >CH.

9-Phenylpurin $C_{11}H_8N_4$ = (s. obige Formel) >CH. *B.* Durch 3-stdg. Kochen von 1 Thl. 9-Phenyl-2(?)-Jodpurin (S. 919) mit 1500 Thln. Wasser und 5 Thln. Zinkstaub (E. F., v. LOEBEN, *B.* 33, 2281). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 162—163° (corr.). Im Vacuum unzersetzt sublimirbar. Löslich in 86 Thln. siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und verdünnten Mineralsäuren.

```
            N═CH
            ·   ·
            ClC  C.N(CH₃)
            ··   ··       >CH.
            N–C ──── N
```

Methylchlorpurine $C_6H_5N_4Cl$. a) 7-Methyl-2-Chlorpurin (Formel oben). *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Kochen von 7-Methyl-2,6 Dichlorpurin (s. u.) oder durch 1-stdg. Kochen von 7-Methyl-2,6,8-Trichlorpurin (s. u.) mit Zinkstaub und Wasser (E. Fischer, *B.* 31, 2557, 2558). — Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 200—201° (corr.). Löslich in weniger als 5 Thln. siedendem Wasser, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol. Liefert beim Erwärmen mit Normalkalilauge 7-Methyl-2-Oxypurin (S. 920) und eine Verbindung $C_6H_7N_4Cl$ (s. u.). — Chlorhydrat und Sulfat sind sehr leicht löslich. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 206—207°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — Platinsalz. Rothe Krystalle (aus verdünnter Salzsäure). — Silbersalz. Blättchen.

Verbindung $C_6H_7N_4Cl$ {oder $(C_6H_7N_4Cl)_2$?}. *B.* Durch $1^1/_2$-stdg. Erwärmen von 7-Methyl-2-Chlorpurin (s. o.) mit Normalkalilauge, neben 7-Methyl-2-Oxypurin (S. 920) (E. F., *B.* 31, 2558). — Schief abgeschnittene Prismen (aus ca. 35 Thln. siedendem Alkohol), die gegen 251° unter Braunfärbung und Gasentwickelung schmelzen.

```
            N═CH
            ·   ·
            ClC  C ──── N
            ··   ··       >CH(?).
            N—C.N(CH₃)
```

b) 9-Methyl-2(?)-Chlorpurin (Formel oben). *B.* Durch 1-stdg. Kochen von 9-Methyl 2,6,8-Trichlorpurin (Spl. Bd. I, S. 749—750) in 900 Thln. Wasser mit 10 Thln. Zinkstaub (E. F., *B.* 31, 2569). — Nadeln (aus ca. 2 Thln. siedendem Wasser). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, etwas schwerer in Aether. Geht beim Schütteln mit Jodwasserstoffsäure in 9-Methyl-2(?)-Jodpurin (s. u.) über. — Chlorhydrat und Sulfat sind in Wasser sehr leicht löslich. — Platinsalz. Krystallinischer Niederschlag. — Goldsalz. Compacte, flächenreiche Krystalle (aus sehr verdünnter Salzsäure).

```
            N ═CCl
            ·    ·
            CCl  C.N(CH₃)
            ··   ··        >CH (S. 1246—1247).
            N—— C ——— N
```

*7-**Methyl-2,6-Dichlorpurin** $C_6H_4N_4Cl_2$ = (Formel oben) (*S. 1246—1247*). {*B.* ... Erhitzen .... Theobromin .... $POCl_3$ (E. Fischer, *B.* **30**, 2402}; D.R.P. 96925; *C.* **1898** II, 286). — Wird von HJ + PH_4J in 7-Methyl-2-Jodpurin (s. u.) und etwas 7-Methylpurin (S 917) übergeführt. Liefert beim Kochen mit Wasser und Zinkstaub 7-Methyl-2-Chlorpurin (s. o.) (E. F., *B.* 31, 2552, 2557).

*Methyltrichlorpurin $C_6H_3N_4Cl_3$ (*S. 1247*). a) *7-Methyl-2,6,8-Trichlorpurin

```
N══CCl
·    ·
CCl  C.N(CH₃)
··   ··        >CCl (S. 1247).
N—— C ——— N
```

B. Durch 5-stdg. Erhitzen von 7-Methyl 8-Oxy-2,6-Dichlorpurin (S. 920) mit $POCl_3$ + PCl_5 auf 155—160°, neben anderen Producten (E. F., *B.* 32, 271). — Liefert beim 1-stdg. Kochen mit Wasser und Zinkstaub 7-Methyl-2-Chlorpurin (s. o.) (E. F., *B.* 31, 2558).

```
            N═CH
            ·   ·
            J.C  C.N(CH₃)
            ··   ··       >CH.
            N—C ──── N
```

Methyl-Jodpurin $C_6H_5N_4J$. a) 7-Methyl-2-Jodpurin (Formel oben). *B.* Durch Schütteln von 7-Methyl-2,6-Dichlorpurin (s. o.) mit HJ + PH_4J unter Eiskühlung, neben etwas 7-Methylpurin (E. F., *B.* 31, 2552, 2559). — Grosse Krystalle aus Wasser, die bei 229° (corr.) schmelzen und bei höherer Temperatur unter Entwickelung von Joddämpfen verkohlen. Losbch in ca. 35 Thln. siedendem Wasser oder ca. 40 Thln. siedendem Alkohol. Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser 7-Methylpurin, mit starker Kalilauge 7-Methyl-2 Oxypurin (S. 920), mit KSH einen gegen 295° unter Zersetzung schmelzenden Thiokörper. — Chlorhydrat. Nädelchen. — Jodhydrat. Nädelchen aus Wasser. Aus Jodwasserstoffsäure scheidet sich ein anderes, anscheinend saures Salz in langgestreckten Blättchen ab, die von Wasser in das erstere Salz umgewandelt werden. — Silbersalz. Gezackte Blättchen aus viel Wasser; Nädelchen aus verdünnter Salpetersäure.

```
            N═CH
            ·   ·
            J.C  C ──── N
            ··   ··       >CH (?).
            N—C.N(CH₃)
```

b) 9-Methyl-2(?)-Jodpurin (Formel oben). *B.* Durch Schütteln von 9-Methyl-2(?)-Chlorpurin (s. o.) mit 12 Thln. Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) (E. F., *B.* **31**, 2571). — Prismen (aus ca. 12 Thln. siedendem Wasser). Beginnt gegen 165° zu sintern und ist bei 171—172° (corr.) völlig geschmolzen. Zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen.

Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, leicht in verdünnter Salzsäure. Geht beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser in 9-Methylpurin (S. 917) über. — Jodhydrat. Goldglänzende Blättchen. — Nitrat. Ziemlich derbe Krystalle, die von Wasser zerlegt werden. — Silbersalz. Nädelchen.

```
         N=CH
          ·   ·
         Cl.C  C——N
          ··   ··     >CH(?)
          N—C.N(C6H5)
```

9-Phenyl-2(?)-Chlorpurin $C_{11}H_7N_4Cl$ = (s. obige Formel) >CH(?). *B.* Durch 6-stdg. Kochen von 9-Phenyltrichlorpurin (s. u.) mit Zinkstaub in 50%igem Alkohol (E. F., v. Loeben, *B.* **33**, 2279). — Nädelchen (aus Alkohol + Wasser). Schmelzp.: 162—168° (corr.). Löslich in 600 Thln. siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von conc. Jodwasserstoffsäure in 9-Phenyl-2(?)-Jodpurin (s. u.) umgewandelt.

```
         N=C.Cl
          ·   ·
         Cl.C  C——N
          ··   ··     >C.Cl
          N—C.N(C6H5)
```

9-Phenyl-2,6,8-Trichlorpurin $C_{11}H_5N_4Cl_3$ = (s. obige Formel). *B.* Durch 18-stdg. Erhitzen von 9-Phenylharnsäure (S. 929) mit $POCl_3 + PCl_5$ auf 140° (E. F., v. L., *B.* **33**, 2278). — Krystalle aus Essigester. Schmelzp.: 210—211° (corr.). Leicht löslich in heissem Alkohol, Chloroform und conc. Schwefelsäure, schwerer in Aether, sehr wenig in Wasser. Geht durch Kochen mit Zinkstaub in wässerig-alkoholischer Lösung in 9-Phenyl-2(?)-Chlorpurin (s. o.) über. Liefert durch Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak auf 60° ein Gemisch von viel 9-Phenyl-6-Amino-2,8-Dichlorpurin (Spl. zu Bd. IV, S. 1321), mit kleineren Mengen 9-Phenyl-8-Amino-2,6-Dichlorpurin (Spl. zu Bd. IV, S. 1325) und 9-Phenyl-6,8-Diamino-2-Chlorpurin (Spl. zu Bd. IV, S. 1330) (Fourneau, *B.* **34**, 112).

```
         N=CH
          ·   ·
         J.C   C——N
          ··   ··     >CH(?)
          N—C.N(C6H5)
```

9-Phenyl-2(?)-Jodpurin $C_{11}H_7N_4J$ = (s. obige Formel). *B.* Durch 15—20-stdg. Schütteln von 9-Phenyl-2(?)-Chlorpurin (s. o.) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) (E. F., v. L., *B.* **33**, 2280). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 165—166° (corr.). Löslich in ca. 1500 Thln. heissem Wasser. Giebt durch Kochen mit Zinkstaub und Wasser 9-Phenylpurin (S. 917).

```
         N=CH
          ·   ·
         HC    C.NH
          ··   ··   >CO
          N—C.NH
```

***Oxypurin** $C_5H_4ON_4$ (*S. 1247*). b) *8-Oxypurin (s. obige Formel) >CO (*S. 1247*). Molekulare Verbrennungswärme: 591,59 Cal. (bei const. Druck) (Berthelot, *C. r.* **130**, 368). Pharmakologische Wirkung: Schmiedeberg, *B.* **34**, 2558.

```
         N=CH
          ·   ·
         HO.C  C.NH
          ··   ··   >CH
          N—C—N
```

c) 2-Oxypurin (s. obige Formel) >CH. *B.* Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf eine salpetersaure Lösung des 2-Aminopurins (Spl. zu Bd. IV, S. 1325) (Tafel, Ach, *B.* **34**, 1180). Entsteht vielleicht bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf das Silbersalz des Desoxyxanthins (S. 913) (T., A., *B.* **34**, 1167). — Nädelchen mit $1 H_2O$ aus Wasser, die bei 122° wasserfrei werden. Löslich in 20—24 Thln. siedendem Wasser, sehr wenig löslich in heissem Alkohol. Die mit Zn + HCl reducirte und mit Alkali übersättigte Lösung färbt sich an der Luft roth.

***Oxydichlorpurin** $C_5H_2ON_4Cl_2$ (*S. 1248*). a) *6-Oxy-2,8-Dichlorpurin

```
         HN—CO
          ·   ·
         Cl.C  C.NH
          ··   ··   >C.Cl
          N—C—N
```

(*S. 1248*). {*B.* .... Trichlorpurin .... (E. Fischer, *B.* **30**, 2227}; D.R.P. 98199; *C.* **1898** II, 749). Durch Erwärmen von 6-Aethoxy-2,8-Dichlorpurin (S. 920) mit rauchender Salzsäure (Boehringer & Söhne, D.R.P. 97673; *C.* **1898** II, 693). — Die wässerige Lösung reagirt sauer und zersetzt Carbonate. — Das Baryumsalz krystallisirt in feinen, meist büschelförmig vereinigten Nadeln.

```
         N=C.Cl
          ·   ·
         Cl.C  C.NH
          ··   ··   >CO
          N—C.NH
```

b) *8-Oxy-2,6-Dichlorpurin (s. obige Formel) >CO (*S. 1248*). {*B.* .... $POCl_3$ (E. Fischer, Ach, ...}; D.R.P. 94076; *C.* **1897** II, 1167). Durch Behandlung von freier Harnsäure (Spl. Bd. I, S. 747) mit $POCl_3$ (B. & S., D.R.P. 94286; *C.* **1898** I, 280).

```
                                       N—C.O.CH3
                                       ·   ·
6-Methoxy-2,8-Dichlorpurin C6H4ON4Cl2 = Cl.C  C.NH
                                       ··   ··   >C.Cl.
                                       N—C—N
```

6-Methoxy-2,8-Dichlorpurin $C_6H_4ON_4Cl_2$ = (s. Formel) $>$C.Cl. *B.* Aus 2,6,8-Trichlorpurin (S. 916) und methylalkoholischem Alkali bei gewöhnlicher Temperatur (B. & S., D.R.P. 97678; *C.* **1898** II, 694). — Schmilzt gegen 225° unter Zersetzung. Schwer löslich in Benzol.

```
                                        N—C.O.C2H5
                                        ·   ·
*6-Aethoxy-2,8-Dichlorpurin C7H6ON4Cl2 = Cl.C  C.NH
                                        ··   ··   >C.Cl
                                        N—C—N
```

***6-Aethoxy-2,8-Dichlorpurin** $C_7H_6ON_4Cl_2$ = (s. Formel) $>$C.Cl (*S. 1248*). {*B.* .... Trichlorpurin .... (E. Fischer, *B.* **30**, 2238}; D.R.P. 97678; *C.* **1898** II, 693).

***Methyl-Oxypurin** $C_6H_6ON_4$ (*S. 1248—1249*). a) *7-Methyl-6-Oxypurin

```
HN—CO
·   ·
HC  C.N(CH3)
··  ··      >CH
 N—C——N
```

(*S. 1248*). {*B.* .... Jodwasserstoff .... (E. Fischer, *B.* **30**, 2409}; D.R.P. 96925; *C.* **1898** II, 236). — Molekulare Verbrennungswärme: 759,49 Cal. (bei const. Druck) (Berthelot, *C. r.* **130**, 369).

```
                        N═CH
                        ·   ·
c) *7-Methyl-8-Oxypurin HC  C.N(CH3)
                        ··  ··      >CO
                        N—C——NH
```

(*S. 1249*). *B.* Durch Erwärmen der Verbindung $C_{10}H_7ON_6Cl_3$ (aus 7-Methyl-8-Oxy-2,6-Dichlorpurin, s. u.) mit HJ + PH_4J (E. Fischer, *B.* **32**, 278).

```
                       N═CH
                       ·   ·
e) 3-Methyl-2-Oxypurin OC  C.NH
                       ·   ··   >CH.
                    CH3.N—C—N
```

B. Durch Oxydation des 3-Methyldesoxyxanthins (S. 913) mit Brom in Eisessig (Tafel, Weinschenk, *B.* **33**, 3372). — Nädelchen aus Alkohol. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — $(C_6H_6ON_4)_2H_2SO_4$. Mikroskopische Blättchen aus Wasser. Löslich in 10—11 Thln. siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Pikrat $C_6H_6ON_4.C_6H_3O_7N_3$. Löslich in ca. 90 Thln. siedendem Wasser.

```
                       N═CH
                       ·   ·
f) 7-Methyl-2-Oxypurin OC  C.N(CH3)
                       ·   ··      >CH.
                       HN—C——N
```

B. Durch Kochen von 7-Methyl-2-Jodpurin (S. 918) mit Normalkalilauge (E. F., *B.* **31**, 2554). Durch Erwärmen von 7-Methyl-2-Chlorpurin (S. 918) mit Normalkalilauge, neben einer Verbindung $C_5H_7N_4Cl$ (S. 918) (E. F., *B.* **31**, 2558). Durch Oxydation des 7-Methyl-2-Oxy-1,6-Dihydropurins (S. 913—914) mit Bleisuperoxyd oder Brom in Eisessig (T., W., *B.* **33**, 3376). — Derbe Kryställchen mit 1 Mol. H_2O aus Wasser, die bei 120° wasserfrei werden, oberhalb 300° sintern und gegen 323° unter Zersetzung schmelzen (E. F.). Löslich in 11,5 Thln. siedendem Wasser (T., W.). Durch Einwirkung von CH_3J auf die wässerig-alkalische Lösung bei 60—80° entsteht 3,7-Dimethyl-2-Oxypurin (S. 921) (T., *B.* **32**, 3205); bei weiterer Einwirkung bildet sich ein Gemenge zweier Jodmethylate, in welchem die 1-N-Verbindung (S. 921) vorwiegt (Baillie, T., *B.* **32**, 3208). — Chlorhydrat. Körnig-krystallinische Masse. Leicht löslich. — Platinsalz. Platten oder Säulen. — Nitrat. Nadeln (aus verdünnter Salpetersäure). — Baryumsalz. Nädelchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Methyl-Oxychlorpurin *s. Hptw. Bd. IV, S. 1250, Z. 4—17 v. o. und Spl. Bd. IV, S. 921.*

***Methyl-Oxydichlorpurin** $C_6H_4ON_4Cl_2$ (*S. 1249*). a) *7-Methyl-8-Oxy-2,6-Dichlorpurin

```
N═C.Cl
·   ·
Cl.C  C.N(CH3)
··    ··      >CO
N—C——NH
```

(*S. 1249*). {*B.* .... 2,6-Dichlor-8-Oxypurin .... (E. Fischer, Ach, *B.* **30**, 2212}; D.R.P. 96854; *C.* **1898** II, 160). Durch 5-stdg. Erhitzen von 7-Methylharnsäure (S. 928) mit $POCl_3$ auf 140° (E. F., *B.* **32**, 271). — Liefert beim Erhitzen mit $POCl_3$ + PCl_5 auf 155—160° 7-Methyl-2,6,8-Trichlorpurin (S. 918) und andere Producte. Beim Erhitzen mit $POCl_3$ allein entsteht eine Verbindung $C_{10}H_7ON_8Cl_3$ (s. u.), während ein Theil unverändert bleibt.

Verbindung $C_{10}H_7ON_8Cl_3$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von 7-Methyl-8-Oxy-2,6-Dichlorpurin (s. o.) mit $POCl_3$ auf 155—160° (E. F., *B.* **32**, 272). — Nadeln aus Aceton. Schmelzp.: 281° (corr.). Sehr wenig löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser, unlöslich

in kaltem verdünnten Alkali. Liefert bei der Reduction mit $HJ + PH_4J$ 7-Methyl-8-Oxypurin (S. 920).

```
                                              HN    CO
                                               ·     ·
                                              Cl.C  C.N(CH3)
*7-Methyl-6-Oxy-2-Chlorpurin C6H5ON4Cl  =      ··    ··      >CH  (S. 1250).
                                              N——C————N
```

[*B.* .... (E. Fischer, *B.* **30**, 2406]; D.R.P. 96925; *C.* **1898** II, 236).

*Dimethyl-Oxypurin $C_7H_8ON_4$ (*S. 1250*).

S. 1250, Z. 18 v. o. statt: „1,8-Dimethylderivat" *lies:* „7,9-Dimethylderivat".

```
                                    N═CH
                                    ·   ·
                                  OC   C.N(CH3)
c) 3,7-Dimethyl-2-Oxypurin         ·    ··      >CH.
                               CH3.N—C————N
```

B. Durch Oxydation von Desoxytheobromin $C_7H_{10}ON_4$ (S. 914) mit Silberacetat oder PbO_2 in Eisessig (T., *B.* **32**, 3201). Durch Erwärmen des aus Desoxytheobromin und Brom in Eisessig entstehenden 3,7-Dimethyl-2-Oxy-6-Brom-1,6-Dihydropurins mit verdünntem Alkohol (T.). Durch Erwärmen von 7-Methyl-2-Oxypurin (S. 920) mit CH_3J in wässerig-alkalischer Lösung (T.). — Blättchen oder Prismen mit 2 Mol. H_2O, die langsam im Vacuum, rasch bei 100° wasserfrei werden, gegen 250° sintern und bei 256—257° schmelzen. Die wasserfreie Verbindung löst sich in weniger als 1 Thl. heissem Wasser, in ca. 22 Thln. siedendem Alkohol und 60—70 Thln. heissem Chloroform. Sehr wenig löslich in heissem Essigester und Benzol. $KMnO_4$ wird nur langsam, Bromwasser dagegen sofort entfärbt. Zeigt die Murexidreaction (vgl. Spl. Bd. I, S. 747). Wismuthkaliumjodid fällt aus der wässerigen Lösung einen rothbraunen Niederschlag, der sich durch Umkrystallisiren in zinnoberrothe Prismen und Pyramiden, sowie sechsseitige Tafeln umwandelt. Durch $HgCl_2$ werden feine, ziemlich schwer lösliche Nadeln gefällt. Vereinigt sich mit CH_3J im Wesentlichen zum 3,7-Dimethyl-2-Oxypurin-1-Methyljodid (s. u.) (Ba., T., *B.* **32**, 3219). — $C_7H_8ON_4.HCl$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $(C_7H_8ON_4.HCl)_2PtCl_4$. Prismen oder Tafeln. Löslich in 34 Thn. siedendem Wasser und in 324 Thln. Wasser von 16,5°. — $C_7H_8ON_4.HBr + H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in heissem Wasser. Das wasserfreie Salz löst sich in 4,5 Thln. siedendem Eisessig und ist in Alkohol sehr wenig löslich. — $C_7H_8ON_4.H_2SO_4$. Wird aus verdünnter Schwefelsäure durch Alkohol krystallinisch gefällt. — Pikrat $C_7H_8ON_4.C_6H_3O_7N_3 + H_2O$. Prismen. Leicht löslich in warmem Wasser.

3,7-Dimethyl-2-Oxypurin-1-Methylhydroxyd (**1,3,7-Trimethyl-2,6-Dioxy-1,6-Dihydropurin**) $C_8H_{12}O_2N_4$ =

```
      HO
         >N═CH                          CH3.N—CH.OH
      CH3    ·   ·                            ·    ·
          OC   C.N(CH3)                   OC   C.N(CH3)
           ·    ··      >CH   oder         ·    ··      >CH.
       CH3.N—C————N                    CH3.N—C————N
```

B. Das Bromid (s. u.) entsteht bei der Einwirkung der berechneten Menge Brom auf Desoxykaffeïn (S. 914) in Chloroform, Eisessig oder Aether-Alkohol, während das Acetat durch Oxydation dieser Base mit PbO_2 in Eisessig erhalten wird (Ba., T. *B.* **32**, 3216). Das Jodid bildet sich aus 3,7-Dimethyl-2-Oxypurin (s. o.) und CH_3J in Methylalkohol bei 100°, neben kleineren Mengen isomerer Verbindungen (Ba., T.). — Nädelchen mit 2 Mol. H_2O aus Wasser, die im Vacuum wasserfrei werden und bei 167° unter Abspaltung von Wasser und etwas CO_2 und Bildung von Kaffeïn (Spl. Bd. III, S. 704), Desoxykaffeïn und anderen Producten schmelzen. Löslich in 12 Thln. Wasser von 20° bezw. 1/5 Thl. Wasser von 100°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in $CHCl_3$ und Benzol, fast unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung reagirt auf Lackmus stark alkalisch und giebt mit vielen Metallsalzen und Alkaloïdreagentien Fällungen. $KMnO_4$ entfärbt sie sehr rasch. Die trockene Base verbindet sich nicht mit CO_2. — Chlorid, 3,7-Dimethyl-2-Oxypurin-1-Methylchlorid $C_8H_{11}ON_4Cl = C_7H_8ON_4.CH_3Cl$. *B.* Wird aus der Lösung des Hydroxyds in alkoholischer Salzsäure durch Aether gefällt (Ba., T., *B.* **32**, 3217). Spiesse. Zersetzt sich gegen 225°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_8H_{11}ON_4Cl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Nädelchen oder Prismen, die sich gegen 245° dunkel färben und bei 256—257° zersetzen. — Bromid $C_8H_{11}ON_4Br = C_7H_8ON_4.CH_3Br$. Tafeln aus Alkohol, die gegen 260° verkohlen. Sehr leicht löslich in Wasser.

```
                                                 CH3.N—CO
                                                     ·    ·
                                                 Cl.C   C.N(CH3)
*1,7-Dimethyl-6-Oxy-2-Chlorpurin C7H7ON4Cl  =     ··     ··      >CH
                                                  N——C————N
```

(*S. 1250*). [*B.* .... (E. Fischer, *B* **30**, 2407]; D.R.P. 96925; *C.* **1898** II, 236). — Wird im Gegensatz zum 7-Methyl-6-Oxy-2-Chlorpurin (vgl. oben) beim Erhitzen mit Normalalkali rasch zersetzt (E. F., *B.* **31**, 3272).

***Dimethyl-Oxydichlorpurin** $C_7H_6ON_4Cl_2$ (*S. 1250*). a) *1,7-Dimethyl-6-Oxy-2,8-Dichlorpurin, *2,8-Dichlordimethylhypoxanthin*

$$\begin{array}{l} CH_3.N\text{——}CO \\ Cl.C \quad C.N(CH_3) \\ N\text{——}C\text{——}N \end{array} > C.Cl$$

(*S. 1250, Z. 8 v. u.*). [*B.* .... (E. Fischer, *B.* **30**, 2230]; D.R.P. 97673; *C.* **1898** II, 694).

9-Aethyl-8-Oxypurin $C_7H_8ON_4$ =

$$\begin{array}{l} N{=}CH \\ HC \quad C\text{——}NH \\ N-C.N(C_2H_5) \end{array} > CO.$$

B. Durch 2—3-stdg. Kochen von 2 g 9-Aethyl-8-Oxyjodpurin (s. u.) mit 100 ccm 60%igem Alkohol und 10 g Zinkstaub (Armstrong, *B.* **33**, 2314). — Prismen (aus wenig Wasser). Schmelzpunkt: 250—251° (corr.). Löslich in ca. 10 Thln. siedendem Wasser, viel schwerer in Alkohol.

9-Aethyl-8-Oxy-2,6-Dichlorpurin $C_7H_6ON_4Cl_2$ =

$$\begin{array}{l} N{=}C.Cl \\ Cl.C \quad C\text{——}NH \\ N-C.N(C_2H_5) \end{array} > CO.$$

B. Durch 8-stdg. Schütteln von 4 g 9-Aethylharnsäure mit 20 g $POCl_3$ + 10 g PCl_5 bei 130—140° (A., *B.* **33**, 2312). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 263—266° (corr.). Löslich in etwa 900 Thln. siedendem Wasser, viel leichter in heissem Alkohol. Wird von HJ + PH_4J bei 60° in 9-Aethyl-8-Oxyjodpurin (s. u.) übergeführt.

9-Aethyl-8-Oxyjodpurin $C_7H_7ON_4J$ = $J.C_5H_2ON_4.C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 1,5 g 9-Aethyl-8-Oxy-2,6-Dichlorpurin (s. o.) mit 20 g Jodwasserstoffsäure (D: 1,95) + 3—4 g PH_4J auf 60° (A., *B.* **33**, 2313). — Nadeln aus Alkohol. Schmilzt bei 247° bis 248° (corr.) und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Mässig löslich in heissem Alkohol. Geht durch Erwärmen mit Zinkstaub und verdünntem Alkohol in 9-Aethyl-8-Oxypurin (s. o.) über.

9-Phenyl-8-Oxy-2,6-Dichlorpurin(?) $C_{11}H_6ON_4Cl_2$ =

$$\begin{array}{l} N{=}CCl \\ Cl.C \quad C\text{——}NH \\ N-C.N(C_6H_5) \end{array} > CO(?).$$

B. Durch $3^1/_2$-stdg. Erhitzen von 3 g 9-Phenylharnsäure (S. 929) mit 30 g $POCl_3$ auf 140° (E. F., *B.* **33**, 1707). — Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 323° (corr.). In kleiner Menge fast unzersetzt destillirbar. Schwer löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Die Alkalisalze sind in heissem Wasser leicht, in Alkali schwer löslich.

* **„Thiomethylpurin"**, **Methyl-Sulfhydrylpurin** $C_6H_6N_4S$ (*S. 1250—1251*).

a) *7-Methyl-6-Sulfhydrylpurin

$$\begin{array}{l} N{=}C.SH \\ HC \quad C.N(CH_3) \\ N-C\text{——}N \end{array} > CH$$

(*S. 1250—1251*). [*B.* .... (E. Fischer, *B.* **31**, 435]; D.R.P. 100875; *C.* **1899** I, 957).

***7-Methyl-6-Sulfhydryl-2-Chlorpurin** $C_6H_5N_4ClS$ =

$$\begin{array}{l} N{=}C.SH \\ Cl.C \quad C.N(CH_3) \\ N-C\text{——}N \end{array} > CH$$

(*S. 1251, Z. 13 v. o.*). [*B.* .... (E. Fischer, *B.* **31**, 434]; D.R.P. 100875; *C.* **1899** I, 957).

***7-Methyl-6-Methylthiopurin** $C_7H_8N_4S$ =

$$\begin{array}{l} N{=}C.S.CH_3 \\ HC \quad C.N(CH_3) \\ N-C\text{——}N \end{array} > CH$$

(*S. 1251, Z. 19 v. o.*). [*B.* .... (E. Fischer, *B.* **31**, 437]; D.R.P. 100875; *C.* **1899** I, 957).

***Dioxypurin** $C_5H_4O_2N_4$ (*S. 1251*). b) *6,8-Dioxypurin

$$\begin{array}{l} HN-CO \\ HC \quad C.NH \\ N-C.NH \end{array} > CO$$

(*S. 1251*). Pharmakologische Wirkung: Schmiedeberg, *B.* **34**, 2556.

***8-Chlorxanthin** $C_5H_3O_2N_4Cl$ =

$$\begin{array}{l} NH-CO \\ CO \quad C.NH \\ NH \quad C \quad N \end{array} > CCl$$

(*S. 1251*). [*B.* .... (E. Fischer, *B.* **30**, 2236]; D.R.P. 97673; *C.* **1898** II, 693).

$$N{=}C.O.C_2H_5$$

***2,6-Diäthoxy-8-Chlorpurin** $C_9H_{11}O_2N_4Cl$ = $C_2H_5.O.C\ \ C.NH\!>\!C.Cl$; $N{-}C{-}N$ (*S. 1252, Z. 1 v. o.*). {*B.* .... Trichlorpurin .... (E. Fischer, *B.* **30**, 2284}; D.R.P. 97678; *C.* **1898** II, 698).

2,6-Dioxy-8-Brompurin, Bromxanthin *s. Spl. Bd. III, S. 701.*

***Methyldioxypurin** $C_6H_6O_2N_4$ (*S. 1252*). **a)** * **1-Methyl-2,6-Dioxypurin, 1-Methylxanthin** $CH_3.N{-}CO$; $CO\ \ C.NH\!>\!CH$; $NH{-}C{-}N$ (*S. 1252*). *V.* Im Harn (Krüger, Salomon, *H.* **26**, 358). In den Nebennieren (Okerblom, *H.* **28**, 61). — *B.* Aus Paraxanthin (Spl. Bd. III, S. 709) im Organismus des Kaninchens (K., Schmidt, *B.* **32**, 2680). Aus Kaffeïn (Spl. Bd. III, S. 704) im Organismus des Kaninchens, neben Heteroxanthin (Spl. Bd. III, S. 701) und Paraxanthin (K., *B.* **32**, 3337). — Dünne, übereinander geschichtete, 6-(seltener 4-)seitige Blättchen aus Essigsäure. Durch Methyliren entsteht Theophyllin (Spl. Bd. III, S. 704), dann Kaffeïn (K., *B.* **33**, 3665). Giebt im Gegensatz zum 3-Methylxanthin (s. u.) kein schwer lösliches, krystallinisches Baryumsalz (K., Sch.).

b) ***3-Methyl-2,6-Dioxypurin, 3-Methylxanthin** $NH{-}CO$; $CO\ \ C.NH\!>\!CH$; $CH_3.N{-}C{-}N$ (*S. 1252*). {*B.* .... 8-Chlor-3-Methylxanthin .... (E. Fischer, Ach, *B.* **31**, 1986}; D.R.P. 99128; *C.* **1898** II, 1192). Durch Erbitzen der Natriumverbindung des 3-Methyl-2,6-Dioxy-4-Amino-5-Formylaminopyrimidins (S. 907) auf 220° (W. Traube, *B.* **33**, 3049). Findet sich im Hundeharn nach Verfütterung von Theophyllin (Spl. Bd. III, S. 704) (K., Sch., *H.* **36**, 9). Aus Kaffeïn (Spl. Bd. III, S. 704) beim Durchgang durch den Organismus des Hundes (Albanese, *B.* **32**, 2280), neben Theobromin (Spl. Bd. III, S. 701), Paraxanthin (Spl. Bd. III, S. 709) und Theophyllin (K., *B.* **32**, 2820). Neben 7-Methylxanthin (Spl. Bd. III, S. 701), beim Durchgang des Theobromins durch den Organismus des Menschen, Hundes oder Kaninchens (K., Sch., *B.* **32**, 2678; *A. Pth.* **45**, 259). — Liefert bei der elektrolytischen Reduction in schwefelsaurer Lösung 3-Methyldesoxyxanthin (S. 918) (Tafel, Weinschenk, *B.* **33**, 3370). Beim Erhitzen von 0,2 g Substanz mit 1 g Barythydrat und 50 ccm Wasser zum Sieden bildet sich sofort das unlösliche Baryumsalz (Al.). Physiologische Wirkung: Al., *A. Pth.* **43**, 305. Pharmakologische Wirkung: Schmiedeberg, *B.* **34**, 2555, 2558.

e) 9-Methyl-2,6-Dioxypurin, 9-Methylxanthin $NH{-}CO$; $CO\ \ C{-}N\!>\!CH$; $NH{-}C.N(CH_3)$. *B.* Man behandelt die Suspension von 9-Methyl-2,6-Dioxy-8-Sulfhydrylpurin (S. 930) in Salzsäure mit Natriumnitrit (Böhringer & Söhne, D.R.P. 120437; *C.* **1901** I, 1219). — Nädelchen. Schmelzp.: 384° (unter völliger Zersetzung). Löslich in etwa 230 Thln. siedendem Wasser. Aus der warmen ammoniakalischen Lösung fällt Silbernitrat einen farblosen in viel Ammoniak löslichen Niederschlag, der sich nach Wegkochen des Ammoniaks in feinen Nädelchen abscheidet. Aus den Lösungen in verdünnten Säuren krystallisiren beim Erkalten die betreffenden Salze; ebenso beim Erkalten der Lösungen in verdünnten Alkalien. Giebt leicht die Murexidreaction (vgl. Spl. Bd. I, S. 747).

f) 3-Methyl-2,8-Dioxypurin $N{=}CH$; $OC\ \ C.NH\!>\!CO$; $CH_3.C{-}C.NH$. *B.* Durch Reduction von 3-Methyl-2,8-Dioxy-6-Chlorpurin (S. 924) mit HJ + PH_4J (E. Fischer, Ach, *B.* **32**, 2736). — Wasserhelle Prismen (aus ca. 40 Thln. siedendem Wasser), die beim Abkühlen der Flüssigkeit unter Knistern und Herumspringen der Theilchen zu Pulver zerfallen, während sich Blättchen abzuscheiden beginnen, die $^1/_2$ Mol. H_2O enthalten. Zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in verdünnten Säuren, Alkalien und Ammoniak. Liefert bei erschöpfender Methylirung 3,7,9-Trimethyl-2,8-Dioxypurin (S. 926).

g) 9-Methyl-6,8-Dioxypurin $HN{-}CO$; $HC\ \ C{-}NH\!>\!CO$; $N{-}C.N(CH_3)$. *B.* Durch Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure + PH_4J auf 9-Methyl-6,8-Dioxy-2-Chlorpurin (S. 924) (E. F.,

A., *B.* **32**, 258). — Schmale Prismen aus Wasser; kurze derbe Prismen aus Alkohol. Bräunt sich gegen 390°. Beim Erhitzen über freier Flamme theilweise sublimirbar. Löslich in 180–200 Thln. siedendem Wasser. Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in Alkalien. Die Salze mit Mineralsäuren werden durch Wasser zerlegt. — Natriumsalz. Nädelchen. Unlöslich in conc. Natronlauge. — Silbersalz. Flockiger Niederschlag. Leicht löslich in NH_3.

***Methyldioxychlorpurin** $C_6H_5O_2N_4Cl$ (*S. 1252*). a) *3-Methyl-2,6-Dioxy-8-Chlorpurin, 3-Methyl-8-Chlorxanthin

```
HN—CO
 ·   ·
OC  C.NH
 ·   ··  >C.Cl + H2O
CH3.N—C—N
```

(*S. 1252, Z. 14 v. u.*). {*B.* ..... 3-Methylharnsäure ..... (E. Fischer, Ach, *B.* **31**, 1982}; D.R.P. 99123; *C.* **1898** II, 1192). Durch Erhitzen von δ- oder ζ-Methylharnsäure (Spl. Bd. I, S. 748, 749), sowie von 3-Methyl-2,8-Dioxy-6-Chlorpurin (s. u.) mit $POCl_3$ auf 140–145° (E. F., A., *B.* **32**, 2740).

b) 3-Methyl-2,8-Dioxy-6-Chlorpurin

```
N    C.Cl
·     ·
OC   C.NH
·     ··   >CO·
CH3.N—C.NH
```

B. Durch 5- bis 6-stdg. Erhitzen der ζ-Methylharnsäure (Spl. Bd. I, S. 749) mit $POCl_3$ auf 130° (E. F., A., *B.* **32**, 2733). — Nadeln (aus 105–110 Thln. Wasser), die 1 Mol. H_2O enthalten, das sie bei 120° abgeben. Zersetzt sich oberhalb 300°. Schwer löslich in Aceton, $CHCl_3$ und Essigester, leicht in verdünnten ätzenden und kohlensauren Alkalien. Beim Uebergiessen mit conc. Salzsäure entsteht ein Chlorhydrat, welches sich auf Zusatz von Wasser löst und beim Erwärmen der Flüssigkeit ein Gemisch von δ- und ζ-Methylharnsäure (Spl. Bd. I, S. 748, 749) liefert. Wird von HJ + PH_4J zu 3-Methyl-2,8-Dioxypurin (S. 923) reducirt. Liefert beim Erwärmen mit CH_3J und Alkali Hydroxykaffeïn (Spl. Bd. III, S. 706); einmal wurden in Wasser leicht lösliche Nadeln eines Trimethyldioxyjodpurins(?) erhalten, das beim Kochen mit Mineralsäuren in 3,7,9-Trimethylharnsäure (Spl. Bd. I, S. 751) überging. — NH_4-Salz. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Natriumsalz. Fast rechtwinkelige, in conc. Lauge unlösliche Kryställchen. — Baryumsalz. Nadeln aus Wasser.

c) 7-Methyl-2,6-Dioxy-8-Chlorpurin, Chlorheteroxanthin

```
HN—CO
·    ·
OC   C.N(CH3)
·    ··      >C.Cl.
HN—C——N
```

B. Durch Erhitzen von 7-Methylharnsäure (S. 928) mit Phosphoroxychlorid (B. & Söhne, D.R.P. 99123; *C.* **1898** II, 1192). — Krystallisirt aus Wasser (darin mässig löslich) in Nädelchen. Schwer löslich in Alkohol und Aceton, sehr wenig in Benzol und Chloroform, leicht in verdünnten Alkalien, Ammoniak, Soda- oder Pottasche-Lösung. Giebt mit Chlorwasser oder verdünnter Salpetersäure die Murexidreaction (vgl. Spl. Bd. I, S. 747). Zersetzt sich gegen 340° ohne zu schmelzen. Durch Methylirung entsteht Chlorkaffeïn (Spl. Bd. III, S. 705) und durch Reduction Heteroxanthin (Spl. Bd. III, S. 701).

d) 9-Methyl-6,8-Dioxy-2-Chlorpurin

```
HN—CO
 ·   ·
Cl.C  C——NH
 ··   ··     >CO + 1/2 H2O.
 N—C.N(CH3)
```

B. Durch Einwirkung von wässeriger $NaNO_2$-Lösung auf 9-Methyl-6-Amino-8-Oxy-2-Chlorpurin (Hptw. Bd. IV, S. 1323, Z. 11 v. o.) in 50%iger Schwefelsäure bei 50° (E. F., A., *B.* **32**, 251). — Verfilzte Nadeln oder wetzsteinähnliche Kryställchen aus Wasser. Wird bei 150–160° wasserfrei, sintert gegen 310° und schmilzt, rasch erhitzt, gegen 320° (corr.) unter Aufschäumen. Löslich in ca. 250 Thln. siedendem Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in conc. Mineralsäuren. Wird von verdünnter Salpetersäure oder $KClO_3$ + HCl zerstört und giebt die Murexidreaction (vgl. Spl. Bd. I, S. 747). Durch Reduction mit HJ + PH_4J entsteht 9-Methyl-6,8-Dioxypurin (S. 923–924). Liefert beim 8-stdg. Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 150° eine krystallinische, in Wasser sehr wenig lösliche, in warmer 20%iger Salzsäure ziemlich leicht lösliche Substanz, die bei der Oxydation mit $NaClO_3$ + HCl viel Guanidin (Spl. Bd. I, S. 637) giebt und wahrscheinlich 9-Methyl-2-Amino-6,8-Dioxypurin ist. — Natriumsalz. Nadeln. — Baryumsalz. Glänzende Nadeln.

1-Methyl-2,6-Dioxy-8-Brompurin $C_6H_5O_2N_4Br$ =

```
N(CH3).CO
·        ·
CO      C.NH
·       ··    >C.Br.
NH——C—N
```

B. 1-Me-

thylxanthin (S. 928) wird mit der 6-fachen Menge Brom 6 Stunden auf 110° erwärmt (K., S., H. 26, 369). — Schweres, aus Pyramiden bestehendes Krystallpulver. Sehr wenig löslich in Wasser, verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure. Aus der Lösung in conc. Schwefelsäure bei 100° wird es durch Wasser unverändert wieder ausgeschieden. Ist nicht mehr basisch. Leicht löslich in Alkalien und Ammoniak.

***Dimethyldioxypurin** $C_7H_8O_2N_4$ (*S. 1253*). a) *7,9-Dimethyl-6,8-Dioxypurin *s. Hptw. Bd. I, S. 1337 u. Spl. Bd. I, S. 751.*

d) *3,7-Dimethyl-2,8-Dioxypurin
N=CH
OC C.N(CH$_3$)>CO
H$_3$C.N—C——NH
(*S. 1253*). Giebt beim Erhitzen mit CH_3J und Normalkali auf 100° 3,7,9-Trimethyl-2,8-Dioxypurin (S. 926) (E. F., *B.* 30, 1858).

e) 1,3-Dimethyl-2,6-Dioxypurin *ist* Theophyllin *s. Spl. Bd. III, S. 704.*

f) 1,9-Dimethyl-6,8-Dioxypurin
H$_3$C.N—CO
HC C——NH>CO.
N—C.N(CH$_3$)
B. Durch Erwärmen von 1,9-Dimethyl-6,8-Dioxy-2-Chlorpurin (s. u.) mit rauchender Jodwasserstoffsäure und PH_4J (E. F., A., *B.* 32, 258). — Nädelchen oder Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). Schmelzp.: 360—362° (corr.). Löslich in weniger als 80 Thln. siedendem Wasser, etwas schwerer in Alkohol, leicht in verdünnten Alkalien und Ammoniak. — Natriumsalz. Nädelchen. Unlöslich in conc. Natronlauge. — Silbersalz. Nädelchen. Leicht löslich in Ammoniak.

S. 1253, Z. 21—20 v. u. sind zu streichen.

***Dimethyldioxychlorpurin** $C_7H_7O_2N_4Cl$ (*S. 1253*). a) *3,7-Dimethyl-2,8-Dioxy-6-Chlorpurin
N=C.Cl
OC C.N(CH$_3$)>CO
CH$_3$.N—C——NH
(*S. 1253*). Zur Constitution vgl.: E. Fischer, *B.* 30, 1851.

b) *3,7-Dimethyl-2,6-Dioxy-8-Chlorpurin (Chlortheobromin)
HN—CO
OC C.N(CH$_3$)>C.Cl
CH$_3$.N—C——N
(*S. 1253*). [*B.* ..... 3,7-Dimethylharnsäure mit .... $POCl_3$ (E. F., A., *B.* 31, 1988]; D.R.P. 99122; *C.* 1898 II, 1191).

c) 1,7-Dimethyl-2,6-Dioxy-8-Chlorpurin, Chlorparaxanthin
CH$_3$.N—CO
OC C.N(CH$_3$)>C.Cl.
HN—C——N
B. Durch 3-stdg. Erhitzen von 1,7-Dimethylharnsäure (S. 928) mit $POCl_3$ auf 135—140° (E. F., Clemm, *B.* 31, 2622; D.R.P. 107507; *C.* 1900 I, 1087). Aus 8^1,8-Dichlorkaffeïn (S. 926) durch Kochen mit Wasser (neben Formaldehyd) (Boehringer & Söhne, D.R.P. 105050; *C.* 1899 II, 1078). — Netzartig verwachsene Prismen aus Wasser. Schmilzt bei 295° (corr.) (E. F.; C.) unter theilweiser Sublimation. Löslich in ca. 170 Thln. siedendem Wasser, leichter löslich in siedendem Alkohol, ziemlich leicht in conc. Salzsäure. leicht in verdünntem Ammoniak und Alkalien. Liefert bei der Reduction mit HJ + PH_4J Paraxanthin (Spl. Bd. III, S. 709). Giebt mit Chlorwasser oder verdünnter Salpetersäure starke Murexidreaction (vgl. Spl. Bd. I, S. 747). — Natriumsalz. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Kaliumsalz. Nädelchen. Viel leichter löslich, als das Natriumsalz.

d) 1,9-Dimethyl-6,8-Dioxy-2-Chlorpurin
H$_3$C.N—CO
Cl.C C—NH>CO.
N—C.N(CH$_3$)
B. 9-Methyl-6,8-Dioxy-2-Chlorpurin (S. 924) liefert bei der Einwirkung von Formaldehyd auf seine alkalische Lösung das Kaliumsalz des 9-Methyl-7-Oxymethyl-6,8-Dioxy-2-Chlorpurins als dicken Krystallbrei, welcher durch Einwirkung von CH_3J auf seine wässerige Lösung bei 80—90° in das als Krystallmasse ausfallende 1,9-Dimethyl-7-Oxymethyl-6,8-Dioxy-2-Chlorpurin übergeht. Beim 2-stdg. Kochen der wässerigen Lösung des letzteren unter Durchleiten von überhitztem Wasserdampf entsteht dann unter Abspaltung von Formaldehyd das 1,9-Dimethyl-6,8-Dioxy-2-Chlorpurin (E. F., Ach, *B.* 32, 257). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol), die von 280° ab sintern und,

rasch erhitzt, gegen 291° (corr.) unter Aufschäumen schmelzen. Leicht löslich in verdünnten Alkalien und Ammoniak. Giebt die Murexidreaction (vgl. Spl. Bd. I, S. 747) ziemlich stark. Wird von $HJ + PH_4J$ zu 1,9-Dimethyl-6,8-Dioxypurin (S. 925) reducirt. Liefert beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 100° 1,9-Dimethylharnsäure (Spl. Bd. I, S. 750). — **Natriumsalz.** Nädelchen. Unlöslich in conc. Natronlauge. — **Silbersalz.** Nädelchen. Löslich in Ammoniak.

HN—CO
ClC C.N(CH₃)
N—C.N(CH₃) >CO

e) **7,9-Dimethyl-6,8-Dioxy-2-Chlorpurin** $\begin{matrix} HN-CO \\ ClC \quad C.N(CH_3) \\ N-C.N(CH_3) \end{matrix}\!>\!CO$. *B.* Durch Einwirkung einer ungenügenden Menge CH_3J auf 9-Methyl-6,8-Dioxy-2-Chlorpurin (S. 924) in kalter alkalischer Lösung (E. F., A., *B.* **32**, 254). — *Darst.* Durch Kochen von 7,9-Dimethyl-8-Oxy-2,6-Dichlorpurin (Spl. Bd. I, S. 750) mit Normalkalilauge, neben einem leicht löslichen, vielleicht dem Kaffeïdin (Spl. Bd. III, S. 707) analogen Producte (E. F., A., *B.* **32**, 254). — Körnige Krystalle aus Eisessig. Bräunt sich gegen 300° und schmilzt, rasch erhitzt, gegen 312° (corr.). Ziemlich leicht löslich in heissem Eisessig, viel schwerer in Wasser und Alkohol. — **Natriumsalz.** Aeusserst feine Nädelchen. Ziemlich schwer löslich in kalter verdünnter Natronlauge. — **Calcium- und Baryum-Salz** sind in Wasser ziemlich leicht löslich.

3,7-Dimethyl-2,6-Dioxy-x-Brompurin, Bromtheobromin *s. Hptw. Bd. III, S. 955 und Spl. Bd. III, S. 703.*

***Trimethyldioxypurin** $C_8H_{10}O_3N_4$ (*S. 1254*). b) *3,7,9-Trimethyl-2,8-Dioxypurin $\begin{matrix} N{=}CH \\ OC \quad C.N(CH_3) \\ CH_3.N-C.N(CH_3) \end{matrix}\!>\!CO$ (*S. 1254*). *B.* Durch Erhitzen von 8-Methyl-2,8-Dioxypurin (S. 923) mit CH_3J in alkalischer Lösung auf 100° (E. F., A., *B.* **32**, 2737).

c) *1,7,9-Trimethyl-6,8-Dioxypurin $\begin{matrix} CH_3.N-CO \\ HC \quad C.N(CH_3) \\ N-C.N(CH_3) \end{matrix}\!>\!CO$ (*S. 1254*). *B.* Durch Erwärmen von 1,7,9-Trimethyl-6,8-Dioxy-2-Chlorpurin (s. u.) mit conc. Jodwasserstoffsäure $+ PH_4J$ (E. F., A., *B.* **32**, 255). — Pharmakologische Wirkung: SCHMIEDEBERG, *B.* **34**, 2557.

d) 1,3,9-Trimethyl-2,6-Dioxypurin, 1,3,9-Trimethylxanthin $\begin{matrix} CH_3.N-CO \\ OC \quad C{-}{-}N \\ CH_3.N-C.N(CH_3) \end{matrix}\!>\!CH$. Pharmakologische Wirkung: SCH., *B.* **34**, 2556.

1,7-Dimethyl-3-Methoxymethyl-2,6-Dioxypurin, 3¹-Methoxycaffeïn $C_9H_{12}O_3N_4$ $= \begin{matrix} CH_3.N-CO \\ OC \quad C.N(CH_3) \\ CH_3.O.CH_2.N-C{-}{-}N \end{matrix}\!>\!CH$. *B.* Aus 1,7-Dimethyl-3-Methoxymethyl-2,6-Dioxy-8-Chlorpurin (S. 927) durch Reduction (B. & S., D.R.P. 111312; *C.* **1900** II, 604). — Schmelzp.: 121—123°. Prismen oder Nädelchen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform. Giebt beim Erhitzen mit Salzsäure Paraxanthin (Spl. Bd. III, S. 709).

1,7,9-Trimethyl-6,8-Dioxy-2-Chlorpurin $C_8H_9O_2N_4Cl = \begin{matrix} H_3C.N-CO \\ ClC \quad C.N(CH_3) \\ N-C.N(CH_3) \end{matrix}\!>\!CO$. *B.* Durch mehrstündiges Erwärmen von 9-Methyl-6,8-Dioxy-2-Chlorpurin (S. 924) mit je 2½ Mol.-Gew. CH_3J und Normalkalilauge im Rohre auf 80—90° (E. F., A., *B.* **32**, 254). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 258—259° (corr.). Löslich in ca. 110 Thln. Wasser, leicht löslich in kaltem $CHCl_3$, siedendem Alkohol und conc. Salzsäure, schwerer in siedendem Aceton und Benzol. Wird von conc. Salzsäure bei 110° in 1,7,9-Trimethylharnsäure (Hptw. Bd. I, S. 1337, Z. 8 v. u.) übergeführt. Beim Erwärmen mit $HJ + PH_4J$ entsteht 1,7,9-Trimethyl-6,8-Dioxypurin (s. o.).

1,7-Dimethyl-3-Chloromethyl-2,6-Dioxy-8-Chlorpurin, 3¹,8-Dichlorkaffeïn $C_8H_8O_2N_4Cl_2 = \begin{matrix} CH_3.N-CO \\ OC \quad C.N(CH_3) \\ ClCH_2.N-C{-}{-}N \end{matrix}\!>\!C.Cl$. *B.* Aus Chlorkaffeïn (Spl. Bd. III, S. 705) durch Erhitzen mit etwa der molekularen Menge Phosphorpentachlorid (B. & S., D.R.P. 105050, *C.* **1899** II, 1078). — Glänzende Krystalle. Schmelzp.: 144—145°. Leicht löslich

in kaltem Chloroform, Benzol, warmem Aether und Alkohol, schwer in kaltem Wasser. Giebt mit Chlorwasser die Murexidprobe (vgl. Spl. Bd. I, S. 747). Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser, verdünnten Säuren oder Alkalien unter Bildung von Chlorparaxanthin (S. 925) und Formaldehyd.

1,7-Dimethyl-3-Methoxymethyl-2,6-Dioxy-8-Chlorpurin $C_9H_{11}O_3N_4Cl$ =

```
      CH3.N——CO
          ·    ·
         OC    C.N(CH3)
          ·    ··       >C.Cl.
CH3.O.CH2.N——C————N
```

B. Aus 8¹,8-Dichlorkaffeïn (S. 926—927) und Methylalkohol (B. & S., D.R.P. 111312; *C.* 1900 II, 604). — Schmelzp.: 129—130°. Leicht löslich in heissem Wasser, heissem Alkohol, Benzol, Aceton, Essigester und Chloroform, löslich in rauchender Salzsäure. Beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure entstehen CH_3Cl, Formaldehyd und Chlorparaxanthin (S. 925). Giebt die Murexidprobe (vgl. Spl. Bd. I, S. 747). Das Chloratom lässt sich durch H, Alkoxyl oder die Aminogruppe ersetzen.

9-Aethyl-2,6-Dioxypurin, 9-Aethylxanthin $C_7H_8O_2N_4$ =

```
HN——CO
 ·    ·
OC    C————N
 ·    ··      >CH.
HN——C.N(C2H5)
```

B. Man führt die aus Uramil (Spl. Bd. I, S. 765) und Aethylsenföl (Spl. Bd. I, S. 724) dargestellte Aethylpseudothioharnsäure durch Säuren in 9-Aethylthioharnsäure über und behandelt letztere mit salpetriger Säure (B. & S., D.R.P. 120437; *C.* 1901 I, 1219). — Prismen. Zersetzt sich gegen 360° unter stürmischer Gasentwickelung. Löslich in ca. 130 Thln. siedendem Wasser.

3-Methyl-7-Aethyl-2,6-Dioxypurin $C_8H_{10}O_2N_4$ =

```
     HN——CO
      ·    ·
     OC    C.N(C2H5)
      ·    ··       >CH.
CH3.N——C————N
```

B. Durch Reduction von 3-Methyl-7-Aethyl-2,6-Dioxy-8-Chlorpurin (s. u.) (B. & S., D.R.P. 99123; *C.* 1898 II, 1192). — Nadeln. Schmelzp.: 282—283°. Unschwer löslich in kochendem Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Wasser, Alkohol und Chloroform, leicht in verdünnten Alkalien und warmem verdünnten Ammoniak. Giebt mit chlorsaurem Kali stark die Murexidreaction (vgl. Spl. Bd. I, S. 747). — Silbersalz. Feine Nädelchen.

3-Methyl-1,7-Diäthyl-2,6-Dioxypurin $C_{10}H_{14}O_2N_4$ =

```
C2H5.N—CO
      ·   ·
     OC   C.N(C2H5)
      ·   ··       >CH.
 CH3.N—C————N
```

B. Durch Reduction von 3-Methyl-1,7-Diäthyl-2,6-Dioxy-8-Chlorpurin (s. u.) (B. & S., D.R.P. 99123; *C.* 1898 II, 1192). — Prismen aus Benzol-Ligroïn. Schmelzp.: 127—128°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Benzol, Aether, conc. Salzsäure und Schwefelsäure. Giebt nur mit Chlorwasser stark die Murexidreaction (vgl. Spl. Bd. I, S. 747). Pharmakologische Wirkung: SCHMIEDEBERG, *B.* 34, 2557.

3-Methyl-7-Aethyl-2,6-Dioxy-8-Chlorpurin $C_8H_9O_2N_4Cl$ =

```
     HN——CO
      ·    ·
     OC    C.N(C2H5)
      ·    ··       >C.Cl.
CH3.N——C————N
```

B. Durch Aethylirung von 3-Methyl-8-Chlorxanthin (S. 924) (B. & S., D.R.P. 99123; *C.* 1898 II, 1192). — Nädelchen. Sintert gegen 215° und schmilzt bei 225—227°. Sublimirt in Nädelchen. Leicht löslich in heissem Aceton und Essigäther, ziemlich leicht in heissem Benzol, Chloroform, Wasser und Alkohol, ferner leicht in verdünnten Alkalien und Ammoniak. Giebt mit chlorsaurem Kali und verdünnter Salpetersäure die Murexidreaction (vgl. Spl. Bd. I, S. 747).

3-Methyl-1,7-Diäthyl-2,6-Dioxy-8-Chlorpurin $C_{10}H_{13}O_2N_4Cl$ =

```
C2H5.N——CO
      ·    ·
     OC    C.N(C2H5)
      ·    ··       >C.Cl.
 CH3.N——C————N
```

B. Durch Aethylirung von 3-Methyl-8-Chlorxanthin (S. 924) (B. & S., D.R.P. 99123; *C.* 1898 II, 1192). — Nädelchen. Schmelzp.: 136°. Leicht löslich in kochendem, schwer in kaltem Wasser, sehr leicht in heissem Alkohol, kaltem Aceton, Chloroform und rauchender Salzsäure. Giebt mit Chlorwasser stark die Murexidreaction (vgl. Spl. Bd. I, S. 747).

9-Phenyl-2,6-Dioxypurin, 9-Phenylxanthin $C_{11}H_8O_2N_4$ =

```
HN——CO
 ·    ·
OC    C————N
 ·    ··      >CH.
HN——C.N(C6H5)
```

B. Aus 9-Phenyl-2,6-Dioxy-8-Sulfhydrylpurin (S. 930) durch salpetrige Säure (B. & S., D.R.P. 120437; *C.* **1901** I, 1219). — Blättchen. Schmelzp.: 337° (unter stürmischer Zersetzung). Löslich in ca. 220 Thln. siedendem Wasser, sehr wenig löslich in verdünnten Säuren, leicht in verdünnten Alkalien und Ammoniak. — Silbernitrat erzeugt in der wässerigen Lösung des NH_4-Salzes ein farbloses körniges Silbersalz, das in der Hitze beständig ist.

```
                                        HN——CO
                                         ·    ·
                                        OC   C———————N
9-Benzylxanthin C12H10O2N4  =            ·    ··        >CH.
                                        HN——C.N(CH2.C6H5)
```

9-Benzylxanthin $C_{12}H_{10}O_2N_4$ = (Formel s. oben). *B.* Analog dem 9-Aethylxanthin (S. 927) (B. & S., D.R.P. 120437; *C.* **1901** I, 1219). — Vierseitige Blätter. Schmelzp.: 342° (unter Zersetzung). Löslich in ca. 450 Thln. siedendem Wasser.

```
                                              N ———— C.SH
                                              ·       ·
                                             C(SH)   C.N(CH3)
*7-Methyl-2,6-Disulfhydrylpurin C6H6N4S2 =    ··      ··       >CH
                                              N ——— C ——— N
```

***7-Methyl-2,6-Disulfhydrylpurin** $C_6H_6N_4S_2$ = (Formel s. oben) (*S. 1254, Z. 9 v. u.*) {*B.* ....(E. Fischer, *B.* **31**, 440}; D.R.P. 100875; *C.* **1899** I, 958).

***Methyltrioxypurin** $C_6H_6O_3N_4$ (*S. 1254—1255*). a) ***1-Methyl-2,6,8-Trioxypurin, 1-Methylharnsäure**

```
CH3.N——CO
  ·      ·
 OC     C.NH
  ·      ··   >CO
 HN——C.NH
```

(*S. 1254—1255*). Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht β-Methylallantoïn (Spl. Bd. I, S. 758) (E. Fischer, Ach, *B.* **32**, 2747).

S. 1255, Z. 4 v. o. statt: „1337" lies: „1335".

c) ***7-Methylharnsäure**

```
HN——CO
 ·     ·
OC    C.N(CH3)
 ·     ··       >CO
HN——C——NH
```

(*S. 1255*). *B.* Durch Reduction von 7-Oxymethylharnsäure (Spl. Bd. I, S. 747, Z. 10 v. u.) in saurer Lösung (Boehringer & Söhne, D.R.P. 105345; *C.* **1900** I, 270). Aus Harnsäure (Spl. Bd. I, S. 747) bei Gegenwart von Formaldehyd durch Einwirkung von Reductionsmitteln (B. & S., D.R.P. 109665; *C.* **1900** II, 459). Beim 4-stdg. Erhitzen von 7-Methyl-2,6,8-Trichlorpurin (S. 918) mit der 10-fachen Menge conc. Salzsäure auf 125° (E. F., *B.* **30**, 2225). — Durch Oxydation mit PbO_2 oder $KMnO_4$ entsteht β-Methylallantoïn (Spl. Bd. I, S. 759) (E. F., A., *B.* **32**, 2746). Wird von $POCl_3$ bei 140° in 7-Methyl-8-Oxy-2,6-Dichlorpurin (S. 920) übergeführt (E. F., *B.* **32**, 271).

S. 1255, Z. 7 v. o. statt: „B. 30" lies: „B. 28".

7-Oxymethylharnsäure $C_6H_6O_4N_4$ =

```
     NH.CO.C.N(CH2.OH)
CO<         ··          >CO
     NH——C————NH
```

s. Spl. Bd. I, S. 747 „**Oxymethylenharnsäure**".

***Dimethyltrioxypurin** $C_7H_8O_3N_4$ (*S. 1255*). b) ***1,3-Dimethylharnsäure**

```
                      CH3.N—CO
                        ·     ·
                       OC    C.NH
C7H8O3N4 + H2O =        ·     ··   >CO + H2O
                      CH3.N—C.NH
```

(*S. 1255*). *B.* Durch Schmelzen von 1,3-Dimethyl-2,6-Dioxy-4-Amino-5-Urethylpyrimidin (S. 907) (W. Traube, *B.* **33**, 3055). Neben Hydroxykaffeïn (Spl. Bd. III, S. 706) bei der Einwirkung von CH_3J auf alkalische Lösungen der ζ-Methylharnsäure (Spl. Bd. I, S. 749) bei 0—20° (E. Fischer, Ach, *B.* **32**, 2733).

c) ***1,7-Dimethylharnsäure**

```
CH3.N—CO
  ·     ·
 OC    C.N(CH3)
  ·     ··       >CO
 HN—C——NH
```

(*S. 1155*). Giebt mit Phosphoroxychlorid Chlorparaxanthin (E. F., Clemm, *B.* **31**, 2622; D.R.P. 107507; *C.* **1900** I, 1087).

d) ***3,7-Dimethylharnsäure**

```
   HN——CO
    ·     ·
   CO    C.N(CH3)
    ·     ··       >CO
CH3.N—C—NH
```

(*S. 1255*). *B.* Durch Reduction der 3-Methyl-7-Oxymethylharnsäure (Spl. Bd. I, S. 748, Z. 28 v. o.) in saurer Lösung (Boehringer & Söhne, D.R.P. 105345; *C.* **1900** I, 270; vgl. auch D.R.P. 109665; *C.* **1900** II, 459).

3-Methyl-7-Oxymethylharnsäure $C_7H_8O_4N_4$ =

```
     NH.CO.C.N(CH2.OH)
CO<          ··          >CO
     N(CH3).C————NH
```

s. Spl. Bd. I, S. 748 „**3-Methyloxymethylenharnsäure**".

$$\text{7,9-Dimethyl-2,6-Dimethoxy-8-Oxypurin } C_9H_{12}O_3N_4 = \begin{array}{l} \quad N{=}C.OCH_3 \\ CH_3.O.C \quad C.N(CH_3) \\ \quad N{-}C.N(CH_3) \end{array}\!\!>CO.$$

Pharmakologische Wirkung: SCHMIEDEBERG, *B.* **34**, 2558.

$$\text{7,9-Dimethyl-2,6-Diäthoxy-8-Oxypurin } C_{11}H_{16}O_3N_4 = \begin{array}{l} \quad N{=}C.O.C_2H_5 \\ C_2H_5.O.C \quad C.N(CH_3) \\ \quad N{-}C.N(CH_3) \end{array}\!\!>CO$$

ist die im Hptw. Bd. I, S. 1337, Z. 22 v. u. unter dem fehlerhaften Namen „Diäthoxydimethylpurin" beschriebene Verbindung.

$$\text{1,3-Dimethyl-7-Oxymethylharnsäure } C_8H_{10}O_4N_4 = \begin{array}{l} CH_3.N.CO \\ \quad OC \;\; C.N(CH_2.OH) \\ CH_3.N.C\text{———}NH \end{array}\!\!>CO.$$

B. Aus 3-Methyl-7-Oxymethylharnsäure (Spl. Bd. I, S. 748, Z. 28 v. o.) durch Methylirung (B. & S., D.R.P. 106493; *C.* **1900** I, 1083). Durch Erhitzen von Formaldehyd mit der freien 1,3-Dimethylharnsäure (S. 928) (B. & S., D.R.P. 106503; *C.* **1900** I, 1084). Durch Einwirkung von Formaldehyd auf die 1,3-Dimethylharnsäure in alkalischer Lösung (B. & S., D.R.P. 102158; *C.* **1899** I, 1261). — Nädelchen oder Prismen aus Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen über 300°. Liefert durch Abspaltung von Formaldehyd 1,3-Dimethylharnsäure.

1,7-Dimethyl-3-Methoxymethyl-2,6-Dioxy-8-Methoxypurin, 3[1],8-Dimethoxykaffeïn $C_{10}H_{14}O_4N_4 = \begin{array}{l} \quad CH_3.N{-}.CO \\ \quad\quad OC \;\; C.N(CH_3) \\ CH_3.O.CH_2.N{-}C \text{ ——} N \end{array}\!\!>C.O.CH_3$. *B.* Aus 1,7-Dimethyl-3-Methoxymethyl-2,6-Dioxy-8-Chlorpurin (S. 927) und Natriummethylat (B. & S., D.R.P. 111312; *C.* **1900** II, 604). — Schmelzp.: 153°. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Benzol, kaltem Aceton, Chloroform und Essigester. Unlöslich in Alkalien, leicht löslich in conc. Salzsäure, durch welche es rasch verändert wird.

$$\text{9-Phenylharnsäure } C_{11}H_8O_3N_4 = \begin{array}{l} HN \;\; CO \\ OC \;\; C\text{——}NH \\ HN \;\; C.N(C_6H_5) \end{array}\!\!>CO.$$

B. Durch 1-stdg. Kochen von 10 g 9-Phenylpseudoharnsäure (Spl. Bd. II, S. 186) mit 2 Liter 20%iger Salzsäure (E. F., *B.* **33**, 1704). — Blättchen mit $2H_2O$ aus ca. 120 Thln. siedendem Wasser. Wird bei 180° wasserfrei. Bräunt sich gegen 320° und verkohlt bei höherer Temperatur. Schwer löslich in Alkohol, leicht in warmer conc. Schwefelsäure. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. In alkalischer Lösung durch $KMnO_4$ leicht oxydirbar. Giebt die Murexidreaction. Durch Methyliren in alkalischer Lösung entsteht 1,3,7-Trimethyl-9-Phenylharnsäure (s. u.). Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 170° bilden sich Glykokoll (Spl. Bd. I, S. 655), Anilin und Salmiak. Geht durch Erhitzen mit $POCl_3 + PCl_5$ auf 140° in 9-Phenyl-2,6,8-Trichlorpurin (S. 919) über (E. F., v. LOEBEN, *B.* **33**, 2278). — $K.C_{11}H_7O_3N_4$.

$$\text{1,3,7-Trimethyl-9-Phenylharnsäure } C_{14}H_{14}O_3N_4 = \begin{array}{l} CH_3.N{-}CO \\ \quad OC \;\; C.N<^{CH_3}_{CO} \\ CH_3.N{-}C.N<_{C_6H_5} \end{array}.$$

B. Durch Schütteln von 9-Phenylharnsäure (s. o.) mit CH_3J in alkalischer Lösung bei 85° (E. F., *B.* **33**, 1708). — Rhombenähnliche Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 265—266° (corr.). Bei höherer Temperatur grösstentheils unzersetzt destillirbar. Löslich in ca. 30 Thln. siedendem Alkohol, leichter löslich in Chloroform und Eisessig, schwerer in Wasser und Aether. In siedendem Alkali unter Zersetzung löslich.

***2,6-Dioxy-8-Sulfhydrylpurin, 8-Thioharnsäure** $C_5H_4O_2N_4S = \begin{array}{l} NH{-}CO \\ CO \;\; C.NH \\ NH{-}C{-}N \end{array}\!\!>C.SH$ (*S. 1256, Z 16 v. u.*). {*B.* .... (E. FISCHER, *B.* **31**, 445}; D.R.P. 100875; *C.* **1899** I, 957). Aus Harnsäure (Spl. Bd. I, S. 747) durch Erhitzen der Alkalisalze in wässeriger Lösung oder Suspension mit Schwefelkohlenstoff unter Druck (BOEHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 128117; *C.* **1902** I, 548). Durch Erhitzen des NH_4-Salzes der γ-Thiopseudoharnsäure mit 20%iger Salzsäure; Ausbeute: 70% der Theorie (E. FISCHER, TÜLLNER, *B.* **35**, 2570).

```
                                                   NH——CO
                                                   ·    ·
                                                   CO   C.NH
3-Methyl-2,6-Dioxy-8-Sulfhydrylpurin C6H6O2N4S  =  ·    ··   >C.SH
                                                   N(CH3).C—N
```

3-Methyl-2,6-Dioxy-8-Sulfhydrylpurin $C_6H_6O_2N_4S$ = (s. oben). *B.* Aus 3-Methylharnsäure (Spl. Bd. I, S. 748) und Schwefelkohlenstoff (B. & S., D.R.P. 133300; *C.* **1902** II, 314). — Hellgelbe Blättchen (aus heissem Wasser). Beginnt bei 340° unter theilweisem Schmelzen sich zu zersetzen. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat den für Thioxanthine charakteristischen Niederschlag.

```
                                                   NH—CO
                                                   ·   ·
                                                   CO  C——N
9-Methyl-2,6-Dioxy-8-Sulfhydrylpurin C6H6O2N4S  =  ·   ··    >C.SH.
                                                   NH—C.N(CH3)
```

9-Methyl-2,6-Dioxy-8-Sulfhydrylpurin $C_6H_6O_2N_4S$. *B.* Aus Methylthiopseudoharnsäure durch Kochen mit 5%iger Salzsäure (B. & S., D.R.P. 120437; *C.* **1901** I, 1219). — Sehr wenig löslich in heissem Wasser und Alkohol. Die Suspension in Salzsäure giebt mit $NaNO_2$ unter Bildung eines sich lösenden gelbgefärbten Zwischenproducts 9-Methylxanthin (S. 923). — Aus der ammoniakalischen Lösung fällt Silbernitrat ein amorphes, beim Kochen beständiges Silbersalz.

```
                                                       CH3.N—CO
                                                          ·   ·
                                                       OC    C.NH
1,3-Dimethyl-2,6-Dioxy-8-Sulfhydrylpurin C7H8O2N4S  =  ·     ··   >C.SH.
                                                       CH3.N—C—N
```

1,3-Dimethyl-2,6-Dioxy-8-Sulfhydrylpurin $C_7H_8O_2N_4S$. *B.* Aus 1,3-Dimethylharnsäure und Schwefelkohlenstoff (B. & S., D.R.P. 133300; *C.* **1902** II, 314). — Schneeweisse Nadeln (aus heissem Wasser) mit 1 Mol. Krystallwasser. Schmilzt gegen 320° (unter Zersetzung). Löslich in 250 Thln. kochendem Wasser.

1,3,7-Trimethyl-2,6-Dioxy-8-Sulfhydrylpurin $C_8H_{10}O_2N_4S$ =

```
H3C.N—CO
 ·    ·
 OC   C.N—CH3
 ·    ··    >C.SH.
H3C.N—C.N
```

B. Durch Erwärmen von Chlorkaffeïn (Spl. Bd. III, S. 705) mit n-KSH-Lösung (E. Fischer, *B.* **32**, 485 Anm.; D.R.P. 100875; *C.* **1899** I, 957). — Nadeln (aus viel Alkohol). Schmilzt bei 316° (corr.) unter schwacher Gasentwickelung. Wird bei der Einwirkung von $NaNO_2$ auf seine salzsaure Lösung in Kaffeïn (Spl. Bd. III, S. 704) übergeführt.

```
                                                      NH—CO
                                                      ·   ·
                                                      CO  C——N
9-Phenyl-2,6-Dioxy-8-Sulfhydrylpurin C11H8O2N4S  =   ·   ··      >C.SH.
                                                      NH—C.N(C6H5)
```

9-Phenyl-2,6-Dioxy-8-Sulfhydrylpurin $C_{11}H_8O_2N_4S$. *B.* Aus Phenylthiopseudoharnsäure durch Kochen mit rauchender Salzsäure (B. & S., D.R.P. 120437; *C.* **1901** I, 1219). — Sehr wenig löslich in siedendem Wasser und Alkohol, leicht in Alkalien und Ammoniak.

*„**2,6,8-Trithiopurin**", **2,6,8-Trisulfhydrylpurin, Trithioharnsäure** $C_5H_4N_4S_3$ =

```
  N=C.SH
  ·  ·
HS.C  C.NH
 ··   ··  >C.SH
  N—C—N
```

(*S. 1256*). |*B.* .... (E. Fischer, *B.* **31**, 444|; D.R.P. 100875; *C.* **1899** I, 957).

*__7-Methyl-2,6,8-Trisulfhydrylpurin__ (*S. 1256, Z. 6 v. u.*). |*B.* .... (E. Fischer, *B.* **31**, 442|; D.R.P. 100875; *C.* **1899** I, 957).

*__Oxydimethylharnsäure__ $C_7H_{10}O_5N_4$ (*S. 1257*). b) *Isooxy-3,7-Dimethylharnsäure (*S. 1257*). Monokline Krystalle. Schmelzp.: 201—203° (Tietze, *C.* **1899** II, 588).

```
            N——CH                                         N     C(OH)
            ·   ·                                         ·     ·
            CH  C.NH                                      C(OH) C.NH
2) Isopurin ··  ··   >N.  2,6-Dioxyderivat, Isoxanthin    ··    ··   >N
            N——C.CH                                       N————C.CH
```

2) ***Isopurin*** (s. oben). **2,6-Dioxyderivat, Isoxanthin** (s. oben) s. *Hptw. Bd. III, S. 953.*

S. 1257, Z. 16 v. o. statt: „Fuyrltetrazol" *lies:* „Furyltetrazol, Furyltetrazotsäure".
S. 1257, Z. 17 v. o. füge hinzu: „*Pinner, Caro, B.* **28**, *467*".
S. 1257, Z. 21 v. o. ist zu streichen.

```
                        N——C.S
                           ··
Verbindung C5H4N4S = N<        >C.CH3.   Oxyderivat C5H4ON4S =
                        N:CH.C.N
```

Verbindung $C_5H_4N_4S$ = (s. oben). **Oxyderivat** $C_5H_4ON_4S$ =

$N\!<\!{N\text{———}C.S \atop NH.CO.\ddot{C}.N}\!>\!C.CH_3$ *s.* „μ-**Methylaziminothiazol-α-Carbonsäure**“, *Hptw. Bd. IV, S. 643.*

2. *Basen $C_6H_6N_4$ (*S. 1257—1260*).

1) ***Amino-Triazobenzol, Amino-Azidobenzol, Amino-Diazobenzolimid*** ${N \atop N}\!>\!N.C_6H_4.NH_2$ (*S. 1257*). b) *p-Derivat (*S. 1257*). **Acetylderivat, p-Triazoacetanilid** $C_8H_8ON_4 = N_3.C_6H_4.NH.C_2H_3O$. Farblose Krystalle. Schmelzp.: 124°. Lässt sich nicht verseifen (Rupe, v. Majewski, *B.* **33**, 3406).

3) ****Aminophentriazol, Pseudoazimino-4-Aminobenzol*** HN<(N·, N·)>C₆H₃·NH₂ [Strukturformel] (*S. 1257*). **p-Tolylpseudoazimino-Aminobenzol** $C_{13}H_{12}N_4$ = $CH_3.C_6H_4.N\!<\!{N.C:CH.CH \atop N.C:CH.\ddot{C}.NH_2}$. *B.* Aus der entsprechenden Nitroverbindung (S. 789) mit $SnCl_2$ in siedendem Alkohol (Willgerodt, Klein, *J. pr.* [2] **55**, 391; **60**, 78, 98). — Krystallisirt aus Alkohol gewöhnlich in gelben Blättchen, manchmal in grünlichen Nadeln. Schmelzp.: 212—213°. Die Lösungen in neutralen organischen Mitteln sind meist gelb und fluorescirend, bis auf die in CS_2 und Ligroïn. Die Salze fluoresciren nicht. — $C_{13}H_{12}N_4$.HCl. Krystallinisches graues Pulver. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $(C_{13}H_{12}N_4)_2.PtCl_6H_2$. Pulver. — $C_{13}H_{12}N_4.H_2SO_4$. Schmutzigweiss, amorph. — $C_{13}H_{12}N_4.HNO_3$. Gelbes Pulver.

4 und 5) ****Azimino-4-Aminobenzol*** $H_2N\cdot C_6H_3\!<\!{NH \atop N}\!>\!N$ = $H_2N\cdot C_6H_3\!<\!{N \atop NH}\!>\!N$ [Strukturformeln] (*S. 1258 bis 1260*). Durch Einwirkung von Chlor entsteht Tetrachlor-Keto-Aziminodihydrobenzol (S. 790) (Zincke, *A.* **311**, 294).

S. 1258, Z. 12 v. o. statt: „$C_{12}H_{16}N_8SO_3$“ lies: „$C_{12}H_{16}N_8SO_4$“.

Azimino-Dinitroanilino-Benzol $C_{12}H_8O_4N_6$ = $O_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot C_6H_3\!<\!{N \atop NH}\!>\!N$ [Strukturformel]. Harte Krystalldrusen (aus Aceton durch Wasser). Schmelzp.: 248—249° (unter Aufschäumen) (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 121156; *C.* **1901** I, 1397). Kaum löslich in Wasser und Benzol, sehr wenig in heissem Alkohol, löslich in Aceton und Eisessig. Die Lösung in Soda ist bräunlichgelb, in Natronlauge braunorange; aus diesen Lösungen fällt Kochsalz das Natriumsalz. Beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelnatrium entsteht ein olivbrauner Baumwollfarbstoff.

***Azimino-4-Acetaminobenzol** $C_8H_8ON_4 = CH_3.CO.NH.C_6H_3\!<\!{NH \atop N}\!>\!N$ (*S. 1258, Z. 2 und Z. 15 v. o.*). Körnige Krystalle (aus Essigsäure). Schmelzp.: 248° (Zincke, *A.* **311**, 293). Löst sich unverändert in Sodalösung.

***Diacetylderivat des Azimino-4-Aminobenzols** $C_{10}H_{10}O_2N_4 = CH_3.CO.NH.C_6H_3\!<\!{N(CO.CH_3) \atop N}\!>\!N$ (*S. 1258, Z. 5 v. o.*). *B.* Aus Aziminoaminobenzol-Bishydrochlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1258, Z. 12 v. o.), Acetanhydrid und Natriumacetat beim Kochen (Z., *A.* **311**, 293). — Körnige Krystalle (aus siedendem Toluol). Schmelzp.: 185°. Unlöslich in Aether und Benzol, leicht löslich in Alkohol. Geht bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus Essigsäure in die Monoacetylverbindung (s. o.) über.

S. 1259, Z. 15 v. o. statt: „$C_{14}H_{12}N_2S$“ lies: „$C_{14}H_{12}N_6S$“.

***Verbindungen** $C_{12}H_{10}N_4$ (*S. 1259*). a) *Phenylazimino-4-Aminobenzol $H_2N\cdot C_6H_3\!<\!{N(C_6H_5) \atop N}\!>\!N$ [Strukturformel] (*S. 1259*). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Aether (Zincke, *A.* **313**, 265). Bei der Einwirkung von Chlor entsteht Phenylaziminopentachlorketotetrahydrobenzol. — $C_{12}H_{10}N_4$.HCl. Nadeln.

4-Amino-N-p-Aminophenyl-Aziminobenzol $C_{12}H_{11}N_5 = NH_2.C_6H_3<^{N(C_6H_4.NH_2)}_{N}>N$.
B. Durch Reduction des 4-Nitro-N-Nitrophenylaziminobenzols mit Eisen und Schwefelsäure (Höchster Farbw., D.R.P. 85388; *Frdl.* IV, 77). Durch Reduction von 4-Nitro-N-p-Aminophenylaziminobenzol mit $SnCl_2$ + HCl (H. F., D.R.P. 87337; *Frdl.* IV, 79). — Wasserhaltige Nadeln aus Wasser. Schmilzt wasserfrei bei 153°. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, sehr wenig in Benzol. Verwendung für Azofarbstoffe: H. F., D.R.P. 86450; *Frdl.* IV, 988). — $C_{12}H_{11}N_5.2HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

4-Amino-N-Amino-o-tolyl-Aziminobenzol $C_{13}H_{13}N_5$ = $NH_2.C_6H_3<^{N.C_6H_3(CH_3).NH_2}_{N}>N$. *B.* Durch Reduction des 4-Nitro-N-Nitro-o-tolylaziminobenzols mit Eisen und Schwefelsäure (H. F., D.R.P. 85388; *Frdl.* IV, 77). — Prismen (aus viel Benzol). Schmelzp.: 155°.

6) ***Azimino-3-Aminobenzol***: s. Formel I. **5-Nitroderivat**: Formel II, *s. Hptw. Bd. IV, S. 1527, Z. 13 v. u.*

Formel I: (Benzolring mit ·NH·N=N– und NH_2)

Formel II: (Benzolring mit O_2N·, ·NH·N=N– und NH_2)

7) ***6-Methylpurin*** (Formel: N—C.CH₃ / HC C.NH / N=C—N >CH). *B.* Aus 4-Methyl-5,6-Diaminopyrimidin und Ameisensäure bei 210°; auch aus dem Formyl-Methyldiaminopyrimidin beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (Gabriel, Colman, *B.* **34**, 1246). — Nädelchen aus Toluol. Schmelzp.: 235—236°. Sublimirbar. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Reagirt neutral. Hat saure und basische Eigenschaften. Löst sich in Kalilauge momentan auf; die Lösung erstarrt sofort unter Abscheidung feiner Nadeln des Kaliumsalzes. Die wässerige Lösung giebt mit $AgNO_3$ eine pulverige Krystallfällung, mit $HgCl_2$ einen weissen Niederschlag (in heissem Wasser löslich), mit Bromwasser eine gelbliche Emulsion. — Chlorhydrat. Prismen. Ziemlich leicht löslich. — $C_6H_6N_4.H_2PtCl_6.H_2O$. Citronengelbe Nadeln.

6-Methyl-8-Oxypurin $C_6H_6ON_4$ = (N—C.CH₃ / HC C.NH / N=C.NH >CO). *B.* Aus 4-Methyl-5,6-Diaminopyrimidin und Harnstoff bei 170° (Gabriel, Colman, *B.* **34**, 1248). — Nädelchen (aus Alkohol von 80%). Sintert bei 325°, schmilzt gegen 345°. Sublimirbar. Neutral löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkalien. — Chlorhydrat. Nädelchen. Schwer löslich in conc. Salzsäure. — $C_6H_6ON_4.HAuCl_4$. Nadeln oder Prismen.

6-Methyl-8-Sulfhydrylpurin $C_6H_6N_4S$ = (N—C.CH₃ / HC C.NH / N=C—N >C.SH) = (N—C.CH₃ / HC C.NH / N=C.NH >CS).
B. Aus 4-Methyl-5,6-Diaminopyrimidin und Thioharnstoff bei 170—230° (G., C., *B.* **34**, 1248). — Krystallkörnchen. Zersetzt sich gegen 340°. Kaum löslich in heissem Wasser und Alkohol.

8) ***8-Methylpurin*** (N—CH / HC C.NH / N C—N >C.CH₃). **2,6-Dioxyderivat, 8-Methylxanthin** $C_6H_6O_2N_4$ = (HN—CO / OC C.NH / HN—C—N >C.CH₃). *B.* Aus Harnsäure (Spl. Bd. I, S. 747) beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, eventuell in Gegenwart von Pyridin, Chinolin oder Dimethylanilin (Boehringer & Söhne, D.R.P. 121224; *C.* **1901** II, 71). — Prismen oder Täfelchen (aus heissem Wasser). Erleidet von 380° an Braunfärbung, über 400° Zersetzung. Löslich in ca. 3300 Thln. heissem Wasser, leicht löslich in Alkalien, verdünntem Ammoniak und beim Erwärmen in verdünnten Mineralsäuren. Wird aus der Lösung in conc. Schwefelsäure durch Wasser nicht mehr gefällt. Mit Chlorwasser entsteht Murexid, dagegen beim Eindampfen mit Salpetersäure (D: 1,4) ein schwach gelbgefärbter Rückstand, dessen Lösung in warmer Kalilauge intensiv orange ist. — Monokaliumsalz. Nädelchen. — In der ammoniakalischen Lösung entsteht mit $AgNO_3$ ein gelatinöses Silbersalz, welches

beim Kochen beständig ist. Die Lösung in verdünnter Salpetersäure giebt mit $AgNO_3$ ein farbloses flockiges Salz. — Aus der Lösung in conc. Salzsäure krystallisirt beim Erkalten ein Hydrochlorid in farblosen Prismen, welches durch Wasser zersetzt wird.

HN—CO
OC C.NH>C.CH_3
CH_3.N—C—N

3,8-Dimethylxanthin $C_7H_8O_2N_4$ = (Formel s. o.). *B.* Aus 8-Methylharnsäure (Spl. Bd. I, S. 748) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (Boehringer & S., D.R.P. 121224; *C.* **1901** II, 71). — Nadeln (aus heissem Wasser) mit 1 Mol. Krystallwasser, das bei 110° entweicht. Färbt sich von 320° ab braun, schmilzt gegen 350° (unter Zersetzung). Löslich in 75 Thln. kochendem Wasser, leicht löslich in verdünnten Alkalien und Ammoniak. Auf Zusatz conc. Natronlauge krystallisirt das Natriumsalz in Nädelchen. Leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren. Aus der Lösung in verdünnter Salpetersäure fällt $AgNO_3$ ein in feinen Nädelchen krystallisirendes Doppelsalz. In der ammoniakalischen Lösung erzeugt $AgNO_3$ ein gelatinöses, farbloses, beim Kochen beständiges Silbersalz.

CH_3.N—CO
OC C.NH>C.CH_3
CH_3.N—C—N

1,3,8-Trimethylxanthin $C_8H_{10}O_2N_4$ = (Formel s. o.). *B.* Aus 1,3-Dimethylharnsäure (S. 928) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, eventuell in Gegenwart von Pyridin (B. & S., D.R.P. 121224; *C.* **1901** II, 71). — Nadeln. Schmilzt bei 325° zu einer schwach gefärbten Flüssigkeit und sublimirt beim höheren vorsichtigen Erhitzen in farblosen Nädelchen. Löslich in ca. 40 Thln. kochendem Wasser, ziemlich löslich in heissem Alkohol, mässig löslich in Ammoniak und verdünnten Alkalien. Conc. Alkalien scheiden die Alkalisalze in Nadeln ab. Leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren.

HN—CO
OC C.N(CH_3)>C.CH_3
CH_3.N—C——N

3,7,8-Trimethylxanthin $C_8H_{10}O_2N_4$ = (Formel s. o.). *B.* Durch Einwirkung von CH_3J auf das trockene Dikaliumsalz des 8-Methylxanthins (S. 932) (B. & S., D.R.P. 128212; *C.* **1902** I, 549). — Nädelchen aus heissem Wasser, derbe Prismen aus heissem Alkohol. Sintert von 296° ab und schmilzt bei 302—303°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in farblosen feinen Nädelchen. Löslich in 18 Thln. heissem Wasser, löslich in heissem Alkohol, leicht löslich in verdünnten Säuren, Alkalien und Ammoniak. — Natriumsalz. Nädelchen. — Silbersalz. Farblos, gallertartig, beim Kochen beständig.

1,3,7,8-Tetramethylxanthin, 8-Methylkaffein $C_9H_{12}O_2N_4$ =

CH_3.N—CO
OC C.N(CH_3)>C.CH_3
CH_3.N—C——N

B. Durch Methylirung von 8-Methylxanthin (S. 932) oder von 3,8-Dimethylxanthin (s. o.) oder 1,3,8-Trimethylxanthin (s. o.) (B. & S., D.R.P. 128212; *C.* **1902** I, 549). — Nadeln (aus Wasser). Sintert wenig bei 205°, schmilzt bei 207—208,5° und sublimirt bei höherer Temperatur unzersetzt in Nädelchen. Löslich in etwa 1,6 Thln. heissem Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Aceton, sehr leicht in Chloroform. Pharmakologische Wirkung: Schmiedeberg, *B.* **34**, 2556.

C_2H_5.N—CO
OC C.N(C_2H_5)>C.CH_3
C_2H_5.N—C N

8-Methyl-1,3,7-Triäthylxanthin $C_{12}H_{18}O_2N_4$ = (Formel s. o.). *B.* Aus 8-Methylxanthin (S. 932) und C_2H_5J (B. & S., D.R.P. 128212; *C.* **1902** I, 549). — Prismen. Sintert von 128° ab und schmilzt bei 132—133°. Sublimirt bei höherer Temperatur unzersetzt in feinen Nädelchen.

CH_3.N—CO
OC C.N(C_7H_7)>C.CH_3
CH_3.N—C N

1,3,8-Trimethyl-7-Benzylxanthin $C_{15}H_{16}O_2N_4$ = (Formel s. o.). *B.* Aus 1,3,8-Trimethylxanthin (s. o.) und Benzylchlorid (B. & S., D.R.P. 128212; *C.* **1902** I, 549). — Nädelchen. Schmelzp.: 159—160,5°.

3. *Basen $C_7H_8N_4$ (*S. 1260—1261*).

2) ***Base*** HN:N.C(C_6H_5):N.NH_2 (*S. 1260—1261*). *Für diese Base wäre behufs Benennung ihrer Derivate die Bezeichnung* **„Formazylbenzol“** *zweckmässig, welche indess*

in der Literatur für das Diphenylderivat (vgl. unten) eingeführt ist. Man versteht daher unter „Formazylbenzol" schlechthin das Diphenylderivat $C_6H_5.C{<}{N.NH.C_6H_5 \atop N:N.C_6H_5}$, *bildet aber andererseits Namen wie Phenyltolylformazylbenzol für* $C_6H_5.C{<}{N.NH.C_6H_5 \atop N:N.C_7H_7}$.

***Formazylbenzol par excellence, Diphenylformazylbenzol** $C_{19}H_{16}N_4$ = $^{(I)}C_6H_5.C{<}{N.NH.C_6H_5^{(II)} \atop N:N.C_6H_5^{(III)}}$ (*S. 1260, Z. 19 v. u.*). Zur Bezifferung der drei Benzolkerne vgl.: Wedekind, *B.* **31**, 474 Anm.

III-Nitroformazylbenzol $C_{19}H_{15}O_2N_5$ = $NO_2.C_6H_4.N:N.C(C_6H_5):N.NH.C_6H_5$. a) o-Nitroverbindung. *B.* Aus Benzoylameisensäurephenylhydrazon (S. 455) und o-Nitrobenzoldiazoniumchlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1524, Z. 14 v. o.) in alkalischer Lösung (W., Stauwe, *B.* **31**, 1756). — Rubinrothe Nadeln aus Aceton. Schmelzp.: 150°.

b) m-Nitroverbindung. Nädelchen. Schmelzp.: 180° (W., St., *B.* **31**, 1756).

c) p-Nitroverbindung. Krystalle (aus mit verdünnter Schwefelsäure angesäuertem Methylalkohol). Schmelzp.: 165—170° (W., St.).

III-p-Acetaminoformazylbenzol $C_{21}H_{19}ON_5$ = $CH_3.CO.NH.C_6H_4.N:N.C(C_6H_5):N.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehydphenylhydrazon (S. 480) oder Benzoylameisensäurephenylhydrazon (S. 455) und p-Acetaminobenzoldiazoniumchlorid in alkalischer Lösung (W., *B.* **32**, 1919). — Rothschwarzes krystallinisches Pulver (aus Aceton + Wasser). Schmelzp.: 212—213°. Leicht löslich in Aceton und Eisessig. Bei der Verseifung mit Salzsäure entsteht eine hellbraune amorphe Base, die von 185° ab sintert und gegen 207° schmilzt.

Formazylbenzol-I-m-Sulfonsäure $C_{19}H_{16}O_3N_4S$ = $C_6H_5.N:N.C(C_6H_4.SO_3H):N.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd-m-sulfonsäure-Phenylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 754, Z. 4 v. o.) und Diazobenzol in Soda (Fichter, Schiess, *B.* **33**, 750). — $Na.C_{19}H_{15}O_3N_4S$. Rothe Nädelchen.

Formazylbenzol-II-p-Sulfonsäure $C_{19}H_{16}O_3N_4S$ = $C_6H_5.N:N.C(C_6H_5):N.NH.C_6H_4.SO_3H$. — Natriumsalz $Na.C_{19}H_{15}O_3N_4S$. *B.* Aus benzalphenylhydrazon-p-sulfonsaurem Natrium (Hptw. Bd. IV, S. 751) und Diazobenzol in Gegenwart von Soda (F., Sch., *B.* **33**, 747). Dunkelrothe Nädelchen aus Alkohol. Zersetzt sich bei ca. 135°. Lösung in conc. Schwefelsäure blaugrün, dann braun. Färbt Wolle und Seide dunkelroth. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure + Eisessig entstehen Phenylphentriazin (S. 844) und Anilin. Die Spaltung mit Zinkstaub und Schwefelsäure ergiebt symm. Benzoylphenylhydrazinsulfonsäure (S. 475) und Phenylhydrazin.

Formazylbenzol-III-p-Sulfonsäure $C_{19}H_{16}O_3N_4S$ = $HO_3S.C_6H_4.N:N.C(C_6H_5):N.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Zutropfenlassen einer alkoholischen Benzalphenylhydrazin-Lösung (S. 480) zu einer alkalisch-alkoholischen Lösung von Diazobenzol p-Sulfonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1534—1535) (F., Sch., *B.* **33**, 749). — $Na.C_{19}H_{15}O_3N_4S$. Rothe Nädelchen aus Alkohol. Zersetzt sich bei ca. 165°. Lösung in conc. Schwefelsäure grün, dann braungelb. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Eisessig entstehen Phenylphentriazin (S. 844) und Anilin. Die Spaltung mit Zinkstaub und Schwefelsäure ergiebt symm. Benzoylphenylhydrazin-p-Sulfonsäure (S. 475) und Phenylhydrazin.

I-p-Nitro-III-p-Oxyformazylbenzol $C_{19}H_{15}O_3N_5$ = $HO.C_6H_4.N:N.C(C_6H_4.NO_2):N.NH.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1419.*

p-I-Nitro-p-III-Methoxyformazylbenzol $C_{20}H_{17}O_3N_5$ = $CH_3.O.C_6H_4.N:N.C(C_6H_4.NO_2):N.NH.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1419.*

***Verbindungen** $C_{20}H_{18}N_4$ (*S. 1261*). c) III-o-Methylformazylbenzol $CH_3^2.C_6H_4.N:N.C(C_6H_5):N.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylameisensäurephenylhydrazon (S. 455) und o-Toluoldiazoniumchlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1530, Z. 17 v. o.) in alkalischer Lösung (W., St., *B.* **31**, 1756). — Schmelzp.: 154—155°.

III-o-p-Dimethyl-Formazylbenzol $C_{21}H_{20}N_4$ = $(CH_3)_2C_6H_3.N:N.C(C_6H_5):N.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylameisensäurephenylhydrazon (S. 455) und diazotirtem a-m-Xylidin (Spl. Bd. II, S. 310) in alkalischer Lösung (W., St., *B.* **31**, 1756). — Schmelzp.: 137°.

III-p-Isopropyl-Formazylbenzol $C_{22}H_{22}N_4$ = $(CH_3)_2CH.C_6H_4.N:N.C(C_6H_5):N.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylameisensäurephenylhydrazon (S. 455) und diazotirtem Cumidin (Hptw. Bd. II, S. 550) in alkalischer Lösung (W., St., *B.* **31**, 1756). — Schmelzp.: 173—174°.

II-Phenyl-III-α-Naphtylformazylbenzol $C_{23}H_{18}N_4$ = $C_6H_5.C(:N.NH.C_6H_5).N:N.C_{10}H_7$. *B.* Aus α-Naphtalindiazoniumchlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1540, Z. 10 v. o.) und Benzalphenylhydrazin (S. 480) in gekühlter alkoholischer Kalilauge (Fichter, Schiess, *B.* **33**, 751). — Dunkelviolette, grün schimmernde Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 173°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, sehr wenig in Alkohol und Aether. Wird von Schwefelsäure + Eisessig in Phenylnaphtotriazin (S. 877) und Anilin gespalten.

II-α-Naphtyl-III-Phenylformazylbenzol $C_{23}H_{18}N_4$ = $C_6H_5.C(:N.NH.C_{10}H_7).N:N.C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd-α-Naphtylhydrazon (S. 613) und Benzoldiazoniumchlorid in gekühlter alkoholischer Kalilauge (F., SCH., *B.* **33**, 752). — Dunkelviolette Nädelchen (aus Benzol oder Chloroform + Alkohol). Schmelzp.: 168°. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure + Eisessig entstehen Phenylnaphtotriazin (S. 877) und Anilin.

Phenylformazylbenzol $C_{25}H_{20}N_4$ = $C_6H_5.C(:N.NH.C_6H_5).N:N.C_6H_4.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1403.*

Bisformazylbenzol $C_6H_5.C(:N.NH.C_6H_5).N:N.C_6H_4.C_6H_4.N:N.C(:N.NH.C_6H_5).C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1403, Z. 20 v. o.*

III-o-Chlorformazylbenzol-II-m-Carbonsäure $C_{20}H_{15}O_2N_4Cl$ = $Cl^2.C_6H_4.N:N.C(C_6H_5):N.NH.C_6H_4.CO_2H^3$. *B.* Aus Benzyliden-m-Hydrazinobenzoësäure (Spl. Bd. II, S. 795) und o-Chlorbenzoldiazoniumchlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1519, Z. 17 v. u.) in K_2CO_3-Lösung (WEDEKIND, STAUWE, *B.* **31**, 1755). — Schwarzrothe Nadeln aus Aceton. Schmelzpunkt: 217°.

3) ***Methyl-Azimino-Aminobenzol, Azimino-p-Toluidin*** s. Formel I. **Methyldiacetylderivat** $C_{12}H_{14}O_2N_4$ = Formel II. *B.* Aus 2-Acetamino-3-Amino-4-Acetmethylaminotoluol (S. 778—779) durch $NaNO_2$ in Salzsäure (PINNOW, *J. pr.* [2] **62**, 519). — Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp.: 169°. Leicht löslich in heissen Alkoholen, schwer in Wasser.

Formel I.: Benzolring mit NH_2 (oben), ·N=N—NH· (Azimino, rechts), CH_3 (unten).

Formel II.: Benzolring mit $CH_3.N.CO.CH_3$ (oben), ·N=N—$N(CO.CH_3)$· (rechts), CH_3 (unten).

4) ***Azimino-m-Toluidin*** s. Formel III. **Methylazimino-m-Toluidin** $C_8H_{10}N_4$ = Formel IV. *B.* Durch Reduction von N(4)-Methyl-5-Nitro-3,4-Aziminotoluol (S. 794) mit Zinkstaub in alkoholischer Essigsäure (PINNOW, *J. pr.* [2] **63**, 361). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 133,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in heissem Wasser. — $C_8H_{10}N_4.HCl.H_2O$. Graue Krystalle. Beim Entwässern gelb.

Formel III.: Benzolring mit H_3C· (links), ·N=N—NH· (rechts), NH_2 (unten).

Formel IV.: Benzolring mit H_3C· (links), ·N=N—$N(CH_3)$· (rechts), NH_2 (unten).

Benzolazoderivat $C_{14}H_{14}N_6$ = $C_6H_5.N:N.C_8H_9N_4$. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und Methylazimino-m-Toluidin (s. o.) (P., *J. pr.* [2] **63**, 363). — Orangefarbige Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 202°.

Methylaziminochlortoluidin $C_8H_9N_4Cl$. *B.* Aus N(4)-Methyl-5-Nitro-3,4-Aziminotoluol (S. 794) durch Zinn und Salzsäure (P., *J. pr.* [2] **63**, 361). — Krystalle aus Holzgeist. Schmelzp.: 189—190°. Sehr leicht löslich in heissem Eisessig, leicht in heissem Alkohol.

Benzylidenderivat des Methylazimino-m-Toluidins (vgl. oben) $C_{15}H_{14}N_4$ = $C_6H_5.CH:N.C_8H_8N_3$. Gelbgrüne Prismen aus Aceton. Schmelzp.: 151,5—152,5°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in kaltem Alkohol (PINNOW, *J. pr.* [2] **63**, 361). Wird durch siedende Salzsäure in eine schwer lösliche Base (Schmelzp.: 278°) verwandelt. In gelinder Wärme erhält man Methylazimino-m-Toluidin.

5) ***8-Aethylpurin***

```
N     CH
CH    C.NH
N  -  C—N  >C.C2H5.
```

2,6-Dioxyderivat, 8-Aethylxanthin

```
           NH—CO
           CO   C.NH
C7H8O2N4 =           >C.C2H5.
           NH—C—N
```

B. Aus Harnsäure (Spl. Bd. I, S. 747) und Propionsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 166) (BÖHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 121224; *C.* **1901** II, 71). — Farblose Täfelchen. Färbt sich von 350° ab braun. Zersetzt sich gegen 390° unter Aufschäumen. In 850—900 Thln. kochendem Wasser löslich.

1,3,7-Trimethyl-8-Aethylxanthin

```
             N(CH3).CO
             CO       C.N(CH3)
C10H14O2N4 =                   >C.C2H5.
             N(CH3).C ——— N
```

B. Durch Methylirung von 8-Aethylxanthin (s. o.) (B. & S., D.R.P. 128212; *C.* **1902** I, 549). — Nädelchen. Schmelzp.: 186—187,5°.

3,7,8-Triäthylxanthin $C_{11}H_{16}O_2N_4$ = $\begin{matrix} NH & — & CO & \\ CO & & C.N(C_2H_5) & \\ N(C_2H_5).C & — & N & \end{matrix}$ $>C.C_2H_5$. Sechsseitige Täfelchen (aus Wasser). Sintert von 195° ab. Schmelzp.: 210—212° (B. & S., D.R.P. 128212; *C.* 1902 I, 549).

6) ***Amino-Dihydrophentriazin*** $C_6H_4<\begin{matrix} CH_2.N.NH_2 \\ N \quad N \end{matrix}$. Anilinophentriazon $C_6H_4<\begin{matrix} CO.N.NH.C_6H_5 \\ N{=}N \end{matrix}$ *s. Spl. zu Bd. IV, S. 1553.*

4. *Basen $C_8H_{10}N_4$ (*S. 1261—1264*).

6) ****4-Bis-3-Methylpyrazol*** $HN<\begin{matrix} CH:C & — & C & — & CH \\ N{=}C(CH_3) & & C(CH_3) & & N \end{matrix}>NH$ (*S. 1262—1264*).

***Bis-Methylphenylpyrazolon** $C_{20}H_{18}O_2N_4$ = $\left[C_6H_5.N<\begin{matrix} CO.CH— \\ N{=}C(CH_3) \end{matrix}\right]_2$ (*S. 1262—1263*).

B. Aus dem Dibenzoylderivat der Dienolform des Diacetbernsteinsäureesters (Spl. Bd. II, S. 724) beim Erhitzen mit Phenylhydrazin, neben a,b-Benzoylphenylhydrazin (S. 426) (PAAL, HÄRTEL, *B.* 30, 1996). Bei der Elektrolyse von 1-Phenyl-3-Methylpyrazolon(5) (S. 323) (WEEMS, *B.* 28 Ref., 452). Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetylmalonsäureester (Spl. Bd. I, S. 374) (HIMMELBAUER, *J. pr.* [2] 54, 185).

Die *Säurederivate (*S. 1263, Z. 13—2 v. u.*) sind als Sauerstoffester aufzufassen (STOLZ, *J. pr.* [2] 55, 149).

***Bis-3-Methylpyrazolon** $C_8H_{10}O_2N_4$ = $\left[HN<\begin{matrix} CO.CH— \\ N{=}C(CH_3) \end{matrix}\right]_2$ (*S. 1263, Z. 1 v. u.*).

B. [Entsteht, neben wenig] Dimethyldihydropyridazindicarbonsäureester (S. 358) [aus .... Diacetbernsteinsäurediäthylester .... Hydrazin*hydrat* (CURTIUS, ...]; vgl. BÜLOW, *B.* 35, 4311). Aus Dimethyldihydropyridazindicarbonsäureester und Hydrazinhydrat in alkalisch-alkoholischer Lösung nach 3-wöchigem Stehen in geringer Menge (B., v. KRAFFT, *B.* 35, 4313). Durch Erwärmen des 2-Aminohexen(2)-on(5)-Dicarbonsäurediäthylesters(3,4) mit Hydrazinhydrat (KNORR, RABE, *B.* 33, 3803). — Sehr wenig löslich in organischen Mitteln, leicht in kalter verdünnter Salzsäure, verdünnter Natronlauge und Ammoniak. Giebt beim Erwärmen mit conc. Salpetersäure auf dem Wasserbade Oxalsäure.

***Verbindung** $C_{12}H_{18}O_4N_2$ (*S. 1264, Z. 4 v. o.*) *ist* **Dimethyldihydropyridazindicarbonsäurediäthylester** (S. 358), *daher hier zu streichen.*

7) ****Verbindung*** $C_8H_{10}N_4$ (*S. 1264, Z. 8—21 v. o.*). Zur Constitution vgl.: MOIR, *Soc.* 81, 112.

8) ***5-Bis-3-Methylpyrazol*** $NH<\begin{matrix} C(CH_3):CH & & CH:C(CH_3) \\ N — & C — C & — N \end{matrix}>NH$. **1,1-Diphenylderivat** *s. Hptw. Bd. IV S. 1262, Z. 10 v. u.*

9) ***3(5)-Dipyrazyläthan*** $\begin{matrix} HC{\diagup}N{\diagdown}NH & & HN{\diagup}N{\diagdown}CH \\ HC — C.CH_2 & .CH_2. & C — CH \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen der 5(3)-Dicarbonsäure (S. 939) (GRAY, *B.* 33, 1222). — Spindelförmige Krystalle aus verdünntem Alkohol; Prismen aus Wasser. Schmelzp.: 150—151°. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Aether.

10) ***8-Isopropylpurin*** $CH<\begin{matrix} N:CH.C.NH \\ N — C — N \end{matrix}>C.CH(CH_3)_2$. **2,6-Dioxyderivat, 8-Isopropylxanthin** $C_8H_{10}O_2N_4$ = $CO<\begin{matrix} NH.CO.C.NH \\ NH — C — N \end{matrix}>C.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Harnsäure (Spl. Bd. I, S. 747) und Isobuttersäureanhydrid (Hptw. Bd. I, S. 468) (BÖHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 121224; *C.* 1901 II, 71). — Prismen (aus heissem Wasser). Färbt sich von 340° ab braun, schmilzt bei 380° unter Aufschäumen. In ca. 450 Thln. heissem Wasser löslich.

11) ***3-Amino-7-Methyl-1,2-Dihydro-Phentriazin*** $H_3C.C_6H_3<\begin{matrix} N{=}C.NH_2 \\ NH.NH \end{matrix}$ =

$$H_3C\cdot C_6H_3\begin{array}{l}\cdot NH.C:NH \\ \quad\quad\quad | \\ \cdot NH.NH\end{array}$$. **Derivate** *s.* **Anil** $C_{21}H_{20}N_4$ *und* **Tolil** $C_{22}H_{22}N_4$, *S. 797, sub Nr. 6.*

12) ***Methylpyrazyl-Dihydropyrimidin*** $\begin{array}{c}N.N:CH\\ CH_3.\ddot{C}\text{——}\dot{C}H.CH\end{array}\!\!<\!\begin{array}{l}CH:N\\ CH_2.N\end{array}\!\!>\!CH$. **Phenylmethylpyrazolonalloxan** $\begin{array}{c}N.N(C_6H_5).CO\\ CH_3.\ddot{C}\text{————}\dot{C}H.C(OH)\end{array}\!\!<\!\begin{array}{l}CO.NH\\ CO.NH\end{array}\!\!>\!CO$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 548.*

N-Methylderivat *s.* **Antipyrinalloxan,** *Hptw. Bd. IV, S. 548.*

5. *Basen $C_9H_{12}N_4$ (*S. 1264—1265*).

3) ****4-Methylen-Bis-3-Methylpyrazol*** $\begin{array}{c}N.NH.CH \quad CH.NH.N\\ CH_3.\ddot{C}\text{——}\ddot{C}.CH_2.\ddot{C}\text{——}\ddot{C}.CH_3\end{array}$ (*S. 1264–1265*).

4-Methylen-Bis-3-Methylpyrazolon(5) $C_9H_{12}O_2N_4 = \begin{array}{c}N.NH.CO \quad OC.NH.N\\ CH_3.\ddot{C}\text{——}\dot{C}H.CH_2.\dot{C}H\text{——}\ddot{C}.CH_3\end{array}$. *B.* Aus 1 Mol. Methylendiacetessigester (Spl. Bd. I, S. 419) und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung (Rabe, Elze, *A.* **323**, 97). — Rhomben. Schmelzp.: 326° (Zersetzung). Löslich in verdünnten Säuren und Alkalien.

***Methylen-Bis-Antipyrin, Formopyrin** $C_{23}H_{24}O_2N_4 = \left[\begin{array}{l}CH_3.N.N(C_6H_5).CO\\ CH_3.\dot{C}\text{=====}\dot{C}\text{—}\end{array}\right]_2CH_2$ (*S. 1264—1265*). Salze: Goguel, *Z. Kr.* **27**, 543. — $C_{23}H_{24}O_2N_4.2HCl.3H_2O$. Trikline Leisten oder Tafeln (Ferro, *Z. Kr.* **32**, 527).

Tetrajodid $C_{23}H_{24}O_2N_4J_4 = \begin{array}{c}CH_3.N.N(C_6H_5).CO \quad\quad CO.N(C_6H_5).N.CH_3\\ CH_3.\dot{C}J\text{————}\dot{C}J.CH_2.\dot{C}J\text{————}\dot{C}J.CH_3\end{array}$. *B.* Aus gleichen Theilen Jod und Formopyrin in alkoholischer Lösung (Patein, *Bl.* [3] **23**, 600). — Nadeln von der Farbe des Jods. Schmelzp.: 135°. Zersetzt sich erst bei höherer Temperatur unter Jodentwickelung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter in Chloroform und siedendem Alkohol. Wird durch Alkalien und Silberpulver in Formopyrin und Jodid gespalten.

Verbindung mit Brenzkatechin-3-Sulfonsäure $(C_{23}H_{24}O_2N_4.H_2O)_3[C_6H_3(OH)_2(SO_3H)]_4$. *B.* Aus 10 g Formopyrin, 10 g Brenzkatechin (Spl. Bd. II, S. 545) und 100 ccm Vitriolöl durch 8-stdg. Erwärmen auf 100° oder aus Formopyrin und Brenzkatechin-3-Sulfonsäure (P., *Bl.* [3] **23**, 602). — Krystalle (aus 60%igem Alkohol). Schmelzp.: 260° bis 262°. Wird durch verdünnte Alkalien in seine Componenten gespalten.

Verbindung mit Resorcinsulfonsäure (vgl. Hptw. Bd. II, S. 935) $(C_{23}H_{24}O_2N_4.H_2O)_3[C_6H_3(OH)_2(SO_3H)]_4$. *B.* Analog der Brenzkatechinverbindung (s. o.) (P., *Bl.* [3] **23**, 604). — Krystalle. Schmelzp.: 220°.

Verbindung mit Hydrochinonsulfonsäure (vgl. Hptw. Bd. II, S. 951) $(C_{23}H_{24}O_2N_4.H_2O)[C_6H_3(OH)_2(SO_3H)]$. Nadeln. Schmelzp.: 218—220° (P.).

6. *Basen $C_{10}H_{14}N_4$ (*S. 1265*).

2) ****Pyrazolonderivate*** (*S. 1265*). ***4-Aethyliden-Bis-3-Methylpyrazolon** $C_{10}H_{14}O_2N_4 = \begin{array}{c}N.NH.CO \quad CH_3 \quad OC.NH.N\\ CH_3.\ddot{C}\text{——}\dot{C}H\text{—}\dot{C}H\text{——}\dot{C}H\text{——}\ddot{C}.CH_3\end{array}$ (*S. 1265*). *B.* Aus wahrem Aethylidenbisacetessigester und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung (Rabe, Elze, *A.* **323**, 99). — Krystalle (aus viel Wasser). Schmelzp.: etwa 250° (Zersetzung). Löslich in Säuren und Alkalien.

*S. 1265, Z. 22 v. o. hinter Knorr schalte ein: „B. **17**, 2050“.*

Bis-Aethylphenylpyrazolon $C_{22}H_{22}O_2N_4 = \begin{array}{c}C_2H_5.\ddot{C}\text{————}\dot{C}H.\dot{C}H\text{————}\ddot{C}.C_2H_5\\ N.N(C_6H_5).CO \quad CO.(C_6H_5)N.N\end{array}$. *B.* Aus überschüssigem Phenylhydrazin und Propionylessigsäureäthylester (Blaise, *C. r.* **132**, 980). — Krystalle (aus Ameisensäure und Alkohol). Schmelzp.: 335°. Geht durch Oxydation mittels Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung in das entsprechende Pyrazolblau (S. 943) über.

Aethylidenbisantipyrin *s. Hptw. Bd. IV, S. 1273.*

7. *Basen $C_{11}H_{16}N_4$ (*S. 1265*).

2) ***4-Methylen-Bis-3,5-Dimethylpyrazol***

$$\begin{matrix} N.NH.C.CH_3 & H_3C.C.NH.N \\ H_3C.\ddot{C}——\ddot{C} \quad CH_2 & —\ddot{C}——\ddot{C}.CH_3 \end{matrix}.$$

B. Aus Methylenbisacetylaceton (Spl. Bd. I, S. 544) und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung (RABE, ELZE, *A.* **323**, 110). — Rhomben. Schmelzp.: 280°. Ziemlich löslich in Alkohol, schwer in heissem Wasser.

7a. Bis-3-Propylpyrazol $C_{12}H_{18}N_4 = \left[\begin{matrix} N.NH.CH \\ C_3H_7.\ddot{C}——\ddot{C}— \end{matrix}\right]_2$.

Bispropylphenylpyrazolon $C_{24}H_{26}O_2N_4 = \left[\begin{matrix} N.N(C_6H_5).CO \\ C_3H_7.\ddot{C}———CH— \end{matrix}\right]_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf C-Butyrylacetylessigsäuremethylester, neben Acetylphenylhydrazin und Phenylpropylpyrazolon (S. 341) (BONGERT, *C. r.* **132**, 973; BOUVEAULT, BON., *Bl.* [3] **27**, 1095). Aus überschüssigem Phenylhydrazin und Butyrylessigsäureäthylester (BLAISE, *C. r.* **132**, 980). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 346° (unter Zersetzung). Löslich in Eisessig, leicht löslich in verdünnten Säuren und Alkalien, unlöslich in den neutralen Lösungsmitteln. Liefert bei der Oxydation mittels $FeCl_3$ ein Pyrazolblau (S. 948).

8. *Basen $C_{13}H_{20}N_4$ (*S. 1265*).

Isovaleral-Bis-3-Methylpyrazol $\left[\begin{matrix} N.NH.CH \\ CH_3.\ddot{C}——\ddot{C}— \end{matrix}\right]_2 CH.C_4H_9$. **Isovaleral-Bis-Antipyrin** $C_{27}H_{32}O_2N_4 = \left[\begin{matrix} CH_3.N.N(C_6H_5).CO \\ CH_3.\dot{C}———\dot{C}— \end{matrix}\right]_2 .CH.C_4H_9$. *B.* Durch Einwirkung von Isovaleraldehyd (Spl. Bd. I, S. 481) auf 2 Mol. Antipyrin (S. 324) bei Gegenwart von HCl (ECCLES, *Am. Soc.* **24**, 1051). — Weisse Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 160—161°.

*Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-6}N_4$ (*S. 1265—1266*).

1. *Säuren $C_6H_4O_2N_4$ (*S. 1265*).

2) ***Benztetrazolcarbonsäure*** $HO_2C \cdot C_5H_3N \langle N{=}N{-}N \rangle$ (Strukturformel). *B.* Durch Einwirkung der äquimolekularen Menge Nitrit auf eine wässerige Lösung von salzsaurer 6-Hydrazinopyridincarbonsäure(3) (MARCKWALD, RUDZIK, *B.* **36**, 1115). — Nadeln aus Wasser. Verpufft oberhalb des Siedepunkts der Schwefelsäure. Wird von $KMnO_4$ zu Tetrazol und einer unbeständigen Carbonsäure des letzteren oxydirt. — $AgC_6H_3O_2N_4$.

Azid $C_6H_2ON_7 = N_4C_5H_2.CO.N_3$. *B.* Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Hydrazid der 6-Hydrazinopyridincarbonsäure(3) (M., R., *B.* **36**, 1116). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 103—104°. Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech.

2. *Säuren $C_6H_4O_4N_4$ (*S. 1265*).

S. 1265, Z. 5. v. u. Die Structurformel muss lauten: $\begin{matrix} N:C(CO_2H).C——CO \\ C_6H_5.N.CO \quad —\ddot{C}.NH.N.C_6H_5 \end{matrix}$.

2) ***2,6-Dioxypurincarbonsäure(8)*** $\begin{matrix} NH—CO \\ CO \quad C.NH \\ NH—\ddot{C}—N \end{matrix} \!\!>\! C.CO_2H$. **Kaffeïncarbonsäure** $\begin{matrix} N(CH_3).CO \\ CO \quad C.N(CH_3) \\ N(CH_3).\ddot{C}——N \end{matrix} \!\!>\! C.CO_2H$ *s. Hptw. Bd. III, S. 961—962 u. Spl. Bd. III, S. 707.*

2a. Amino-Triazobenzoësäure $C_7H_6O_2N_4 = NH_2.C_6H_3(CO_2H).N\langle{}^{N}_{N}$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1153, Z. 21—30 v. o.*

3. *Säuren $C_9H_{10}O_4N_4$ (*S. 1266*).

***Aethylester** $C_{13}H_{18}O_4N_4$ (*S. 1266, Z. 6 v. o.*). Die Zusammensetzung ist noch zweifelhaft; vgl. W. Wislicenus, Bindemann, *A.* **316**, 35.

5. 3(5)-Dipyrazyläthan-5(3)-Dicarbonsäure $C_{10}H_{10}O_4N_4$ = $\left[\begin{matrix} HO_2C.C \overset{N}{\diagup\diagdown} NH \\ HC \text{———} C.CH_2- \end{matrix}\right]_2$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters (s. u.) mit wässeriger Natronlauge (Gray, *B.* **33**, 1222). — Krystalle (aus 80%iger Salzsäure). Schmelzp.: 309—310° (unter Gasentwickelung). Sehr wenig löslich. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Pyrazoldicarbonsäure(3,5).

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_4N_4$ = $C_{10}H_8N_4O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Durch ½-stdg. Kochen von Acetonylacetondioxalester mit Hydrazinhydrat in Alkohol (G., *B.* **33**, 1222). — Rhomboëdrische Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 198—199°. Schwer löslich.

G. *Basen $C_nH_{2n-8}N_4$ (*S. 1266—1273*).

Vor I. Basen $C_6H_4N_4$.

Alloxazin $C_6H_4O_2N_4$ = $\begin{matrix} CH.N:C.NH.CO \\ CH.N:C.CO.NH \end{matrix}$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 947.*

I. *Basen $C_7H_6N_4$ (*S. 1266—1269*).

1) ****Benzenyltetrazotsäure, Phenyltetrazol*** $C_6H_5.C{<}\begin{matrix} N-N \\ NH.N \end{matrix}$ (*S. 1266—1268*).

Derivate *s. auch sub Nr. 2) im Hptw. Bd. IV, S. 1268—1269 und Spl. Bd. IV. S. 939.*

S. 1267, Z. 19 v. o. füge hinter „Lossen" hinzu: „A. **263**, 106".

Anisenyltetrazotsäure $CH_3.O.C_6H_4.C{<}\begin{matrix} N-N \\ NH.N \end{matrix}$ *und* **Derivate** *siehe Hptw. Bd. IV, S. 1272 u. Spl. Bd. IV, S. 949.*

S. 1268, Z. 13 v. o. statt: „A. **279**" *lies: „A.* **297**".

2) ****Phenyltetrazol*** $C_6H_5.C{<}\begin{matrix} N.NH \\ N:N \end{matrix}$ (*S. 1268—1269*). ***Triphenyltetrazoliumchlorid** (*S. 1268*). Die drei Benzolkerne werden nach dem Schema: $^{(I)}C_6H_5.C{<}\begin{matrix} N.N.C_6H_5{}^{(II)} \\ N:NCl(C_6H_5)^{(III)} \end{matrix}$ unterschieden (vgl. Wedekind, *B.* **31**, 474 Anm.).

p-III-Acetaminotriphenyltetrazoliumhydroxyd $C_{21}H_{19}O_2N_5$ = $C_6H_5.C{<}\begin{matrix} N.N.C_6H_5 \\ N:N(OH).C_6H_4.NH.CO.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Das Chlorid entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf p-III-Acetaminoformazylbenzol (S. 934) in alkoholischer Salzsäure (W., *B.* **32**, 1919). — Jodid $C_{21}H_{18}ON_5J$. Gelbes krystallinisches Pulver aus Wasser. Schmilzt gegen 289° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit.

Diphenyl-II-m-Carboxyphenyltetrazoliumjodid $C_{20}H_{15}O_2N_4J$ = $C_6H_5.C{<}\begin{matrix} N.N.C_6H_4.CO_2H \\ N:N(J).C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Man lässt salpetrige Säure auf Formazylbenzol-II-m-Carbonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1261) in alkoholischer Salzsäure einwirken und fällt die erhaltene Lösung mit KJ (W., Stauwe, *B.* **31**, 1755). — Hellgelbes Pulver aus Alkohol-Aether. Schmelzp.: 217°. Etwas lichtempfindlich.

Anhydrid der Triphenyltetrazoliumhydroxyd-I-m-Sulfonsäure $C_{19}H_{14}O_3N_4S$ = $C_6H_4.C{<}\begin{matrix} N.N.C_6H_5 \\ N:N.C_6H_5 \end{matrix}$ (mit SO_2—O-Brücke von C_6H_4 zu N). *B.* Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Formazylbenzol-I-m-Sulfonsäure (S. 934) (Fichter, Schiess, *B.* **33**, 750). — Viereckige Täfelchen (aus verdünnter Salzsäure). Schmelzp.: oberhalb 250°. Wird von Alkalien unter Rothfärbung zersetzt.

Nitrooxytriphenyltetrazoliumchlorid $O_2N.C_6H_4.C{<}\begin{matrix} N.N.C_6H_5 \\ N:N(Cl).C_6H_4.OH \end{matrix}$ *und* **Nitro-**

methoxytriphenyltetrazoliumjodid $O_2N.C_6H_4.C\begin{smallmatrix}\diagup N.N.C_6H_5 \\ \diagdown N:N(J).C_6H_4.O.CH_3\end{smallmatrix}$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1232.*

Verbindung $C_7H_6N_4S = NC_5H_4.C\begin{smallmatrix}\diagup N.S \\ \diagdown N\end{smallmatrix}\!\!>C.NH_2$. **N-Phenylderivat, Nikotenylazosulfimcarboanilid** $C_{13}H_{10}N_4S = NC_5H_4.C\begin{smallmatrix}\diagup N.S \\ \diagdown N\end{smallmatrix}\!\!>C.NH.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 145.*

2. *Basen $C_8H_8N_4$ *(S. 1269—1272).*

2) ****2,4-Diiminotetrahydrochinazolin*** $C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup NH—C:NH \\ \diagdown C(:NH).NH\end{smallmatrix}$ *(S. 1269).* ***2,4-Bisphenylimino-3-N-Phenyltetrahydrochinazolin** $C_{26}H_{20}N_4 = C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup NH——C:N.C_6H_5 \\ \diagdown C(:N.C_6H_5).N.C_6H_5\end{smallmatrix}$ *(S. 1269, Z. 22 v. u.).* *B.* Aus 2-Chlor-3-Phenyl-4-Ketodihydrochinazolin (S. 598) durch folgeweise Behandlung mit PCl_5 + $POCl_3$ und Anilin (MAC COY, *Am.* **21**, 163). — Löslichkeit der *beiden Formen in Benzol, Alkohol und Aceton: M. C., *Am.* **21**, 142. Verhalten der beiden Formen gegen Phenylisocyanat: M. C., *Am.* **21**, 164.

*Derivate der ***Phenäthenyltetrazotsäure*** $C_6H_5.CH_2.C\begin{smallmatrix}\diagup N—N \\ \diagdown NH.\ddot{N}\end{smallmatrix}$ *(S. 1269, Z. 3 v. u. bis S. 1270, Z. 39 v. o.).* **Phenylglyoxenyldioxytetrazotsäure** $C_6H_5.CO.CN_4O_2H$ *siehe Hptw. Bd. IV, S. 1274.*

Phenylketodiphenyltetrazoliumchlorid $C_6H_5.CO.C\begin{smallmatrix}\diagup N.N(C_6H_5) \\ \diagdown N:N(C_6H_5).Cl\end{smallmatrix}$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1242.*

S. 1270, Z. 4 v. u. statt: „$C_{18}H_{16}N_4O_5$“ lies: „$C_{18}H_{16}N_4O_6$“.

S. 1271, Z. 1 v. o. die Structurformel muss lauten: $\left[C_6H_5.N\begin{smallmatrix}\diagup CO.C— \\ \diagdown N=C(CH_3)\end{smallmatrix}\right]_2$.

5) und 6) *Die im Hptw. S. 1271, Z. 11 v. u. als* ***p-Tolyltetrazol*** $CH_3.C_6H_4.C\begin{smallmatrix}\diagup NH.N \\ \diagdown N—\ddot{N}\end{smallmatrix}$ *und S. 1271, Z. 4 v. u. als* ***p-Tolenyltetrazotsäure*** $CH_3.C_6H_4.C\begin{smallmatrix}\diagup N—N \\ \diagdown NH.\ddot{N}\end{smallmatrix}$ *aufgeführten Verbindungen sind identisch; die beiden Artikel sind daher zu vereinigen.*

S. 1271, Z. 9 v. u. füge hinzu: „Pinner, Caro, B. ***27****, 3278“.*

***Anisenyltetrazotsäure** $C_8H_8ON_4 = CH_3.O.C_6H_4.C\begin{smallmatrix}\diagup N—N \\ \diagdown NH.\ddot{N}\end{smallmatrix}$ *(S. 1272).* Triklin (MÜGGE, *Z. Kr.* **33**, 629; *C.* **1899** I, 245).

S. 1272, Z. 15 v. u. statt: „$C_{10}H_{11}N_4O$“ lies: $C_{10}H_{12}N_4O$“.

S. 1272, Z. 2 v. u. ist zu streichen.

9) ***Phenyldihydrotetrazin*** $C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\diagup NH.N \\ \diagdown N.NH\end{smallmatrix}\!\!>CH$. **Diphenyldihydrotetrazinthiol** $C_{14}H_{12}N_4S = C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\diagup N(C_6H_5).N \\ \diagdown N——NH\end{smallmatrix}\!\!>C.SH$. *B.* Aus Diphenyljodthiobiazolinthiomethan (S. 482—483) und Hydrazinhydrat (BUSCH, KAMPHAUSEN, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **67**, 233). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 208°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform. Natronlauge löst mit gelber Farbe. — Methyläther. Gelbe Nädelchen. Schmelzpunkt: 156°.

10) ***Endimino-Phenyldihydrotriazol*** $\begin{matrix} HN——N \\ C_6H_5.\dot{C}\begin{smallmatrix}\diagup NH \\ \diagdown NH\end{smallmatrix}\!\!>\ddot{C}\end{matrix}$. **Endimino-Triphenyldihydrotriazol** $C_{20}H_{16}N_4 = \begin{matrix} C_6H_5.N————N \\ C_6H_5.\dot{C}\begin{smallmatrix}\diagup NH—— \\ \diagdown N(C_6H_5)\end{smallmatrix}\!\!>\ddot{C}\end{matrix}$. *B.* Aus Triphenyl-Joddihydrotriazol-Thiomethan (S. 798) und alkoholischem Ammoniak bei 180°; Ausbeute: 10% (BUSCH, KAMPHAUSEN, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **67**, 232). Aus Endothio-Triphenyldihydrotriazol (S. 448) und alkoholischem Ammoniak bei 210—220°; Ausbeute gering (B., K., SCHN.). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 203°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform. — Chlorhydrat. Nadelbüschel. Schmilzt gegen 200°.

11) ***3-Imino-5-Phenyltriazolin*** $\begin{array}{l} C_6H_5.C:N.C:NH \\ \quad\;\; HN — NH \end{array}$ bezw. ***3-Amino-5-Phenyl-1,2,4-Triazol*** $\begin{array}{l} C_6H_5.C:N.C.NH_2 \\ \quad\;\; HN — N \end{array}$.

1,5-Diphenyl-3-Aminotriazol, 1,5-Diphenyl-3-Iminotriazolin $C_{14}H_{12}N_4 = \begin{array}{l} C_6H_5.C:N.C.NH_2 \\ C_6H_5.N — N \end{array}$. *B.* Aus S-Methyl-Benzoylthioharnstoff und Phenylhydrazin in Benzol (WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* **29**, 76). Aus seinem Dibenzoylderivat (S. 942) durch KOH (CUNEO, *G.* **29** I, 98). — Farblose monokline Tafeln aus Benzol. Schmelzp.: 154° (FERRO, *Z. Kr.* **32**, 528); 154,5° (WH., BE.). Sehr wenig löslich in Wasser und kaltem Benzol, leicht in heissem Benzol und Alkohol. Gegen conc. siedende Schwefelsäure und Kalilauge beständig. Bei Diazotirung in salzsaurer Lösung entsteht 5-Chlor-2,3-Diphenyltriazol (Hptw. Bd. IV, S. 1156—1157). — $C_{14}H_{12}N_4.HCl$. Farblose Platten. Schmelzp.: 205°. — Pikrat $C_{20}H_{15}O_7N_7$. Platten. Schmelzp.: 183°.

4,5-Diphenyl-3-Anilinotriazol $C_{20}H_{16}N_4 = \begin{array}{l} C_6H_5.C.N(C_6H_5).C.NH.C_6H_5 \\ \quad\quad N — — N \end{array}$. *B.* Durch Erhitzen von Benzoylaminodiphenylguanidin (Spl. Bd. II, S. 809) über den Schmelzpunkt (BUSCH, BAUER, *B.* **33**, 1069). — Wasserklare Säulen aus Alkohol. Schmelzp.: 210—211°. Leicht löslich in Eisessig und Chloroform, schwer in Aether und Benzol. — $C_{20}H_{16}N_4.HCl$. Nädelchen (aus verdünnter Salzsäure). Schmelzp.: 223°.

1,5-Diphenyl-3-Phenyliminotriazolin $C_{20}H_{16}N_4 = \begin{array}{l} C_6H_5.C:N.C:N.C_6H_5 \\ C_6H_5.N — NH \end{array}$. *B.* Aus S-Aethyl-a-Benzoyl-b-Phenylthioharnstoff und Phenylhydrazin beim Erwärmen (WH., BE., *Am.* **29**, 80). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 202°. Beständig gegen Alkali. Bildet kein Chlorhydrat.

1,5-Diphenyl-3-Methylphenylaminotriazol $C_{21}H_{18}N_4 = \begin{array}{l} C_6H_5.C:N.C.N(CH_3)(C_6H_5) \\ C_6H_5.N — N \end{array}$. *B.* Aus S-Methyl-a-Benzoyl-b-Methyl-b-Phenylthioharnstoff und Phenylhydrazin in Alkohol + Benzol (WH., BE., *Am.* **29**, 81). — Platten. Schmelzp.: 202—203° (unter Aufschäumen). Sehr wenig löslich in Alkohol.

1,5-Diphenyl-3-p-Tolylaminotriazol $C_{21}H_{18}N_4 = \begin{array}{l} C_6H_5.C:N.C.NH.C_6H_4.CH_3 \\ C_6H_5.N — N \end{array}$. *B.* Aus Dibenzoyl-p-Tolylphenylaminoguanidin (S. 890) durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge (WH., BE., *Am.* **29**, 81). Aus S-Aethyl-a-Benzoyl-b-p-Tolylthioharnstoff und Phenylhydrazin (WH., JOHNSON, *Am.* **26**, 414). — Schmelzp.: 227—228°.

Biphenylen-Bis-1,3-diphenyl-5-Aminotriazol $C_{40}H_{30}N_8 = \left[\begin{array}{l} C_6H_5.C.N:C.NH.C_6H_4— \\ \quad\;\; N — N.C_6H_5 \end{array}\right]_2$. *B.* Aus Di-N-Benzoyl-Di-S-Aethyl-Biphenylendithioharnstoff (S. 642) und Phenylhydrazin (WH., J., *Am.* **26**, 416). — Krystalle aus Alkohol. Schmilzt nicht bis 265°.

1,5-Diphenyl-3-Acetaminotriazol-Chlorhydrat $C_{16}H_{15}ON_4Cl = \begin{array}{l} C_6H_5.C:N.C.NH.CO.CH_3 \\ C_6H_5.N — N \end{array}.HCl$. *B.* Aus 1,5-Diphenyl-3-Aminotriazol (s. o.) und Acetylchlorid beim Erhitzen (WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* **29**, 78). — Weisses Krystallpulver. Schmelzp.: 156—157°.

Diacetylderivat des 1,5-Diphenyl-3-Iminotriazolins (vgl. oben) $C_{18}H_{16}O_2N_4 = (C_6H_5)_2C_2N_4(CO.CH_3)_2$. Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 119° (CUNEO, *G.* **29** I, 100).

1,5-Diphenyl-3-Benzoylaminotriazol $C_{21}H_{16}ON_4 = \begin{array}{l} C_6H_5.C:N.C.NH.CO.C_6H_5 \\ C_6H_5.N — N \end{array}$. *B.* Aus 1,5-Diphenyl-3-Aminotriazol (s. o.) und Benzoylchlorid in Benzol (WH., B., *Am.* **29**, 77). Aus Dibenzoyl-Phenylaminoguanidin durch Kochen mit Alkohol (WH., B., *Am.* **29**, 79). — Krystalle (aus Benzol + Ligroïn oder verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 159—160°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol. — $C_{21}H_{17}ON_4Cl$. Farblose Platten. Schmelzp.: 205° (unter Schäumen). Unlöslich in Benzol. — Sulfat. Krystalle. Schmelzp.: 195°.

1,5-Diphenyl-3-Benzoylphenylaminotriazol $C_{27}H_{20}ON_4 = \begin{array}{l} C_6H_5.C:N.C.N(CO.C_6H_5).C_6H_5 \\ C_6H_5.N — N \end{array}$. *B.* Aus 1,5-Diphenyl-3-Phenyliminotriazolin (s. o.) und Benzoylchlorid beim Erwärmen (WH., B., *Am.* **29**, 80). — Compacte Krystalle (aus

[illegible] Alkohol. Schmelzp.: [illegible]° [illegible] in Benzol [illegible] in Ligroin.

[illegible] des 1,5-Diphenyl-3-[illegible] [illegible]. B. Aus [illegible] und [illegible] (B. 35, [illegible]). — Schmelzp.: [illegible]. [illegible]

12) *4-Phenyl-5-Amino-1,2,3-Triazol* $NH<\begin{matrix}N\text{——}N\\ C(NH_2):C.C_6H_5\end{matrix}$. 1,4-Diphenyl-5-Amino-1,2,3-Triazol $C_{14}H_{12}N_4 = C_6H_5.N<\begin{matrix}N\text{——}N\\ C(NH_2):C.C_6H_5\end{matrix}$. B. Durch Eintragen von [illegible] in eine [illegible] alkoholische Lösung von [illegible] und Benzylcyanid [illegible] (Dimroth, B. 35 [illegible]). — [illegible] Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: [illegible]°. [illegible] in [illegible] Benzol, Chloroform und Alkohol. [illegible] Base. Wird von Salzsäure bei [illegible]° [illegible] zersetzt. Bei der Reduktion mit Natrium + Alkohol entstehen Anilin, NH_3 und [illegible]. — $C_{14}H_{12}N_4.HCl$. Krystalle aus rauchender Salzsäure. Löslich in Alkohol und verdünnter Salzsäure.

1,4-Diphenyl-5-Acetamino-1,2,3-Triazol $C_{16}H_{14}ON_4 = C_{14}H_{11}N_4.CO.CH_3$ [illegible]. Prismatische Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: [illegible]°. Dimroth, B. 35 [illegible].

1,4-Diphenyl-5-Benzalamino-1,2,3-Triazol $C_{21}H_{16}N_4 = C_6H_5.CH:N.C_2N_3(C_6H_5)_2$. B. Durch [illegible] Erhitzen äquivalenter Mengen 1,4-Diphenyl-5-Aminotriazol [illegible] und Benzaldehyd auf 150° (D., B. 35, [illegible]). — Gelbe Nädelchen aus Benzol. Schmelzpunkt: 175°.

13) *3-Amino-7-Methyl-Phen-1,2,4-Triazin*

$$H_3C.C_6H_3<\begin{matrix}N:C.NH_2\\ N:N\end{matrix} = H_3C.C_6H_3<\begin{matrix}N.C:NH\\ :N.NH\end{matrix}$$

Derivate s. Anil $C_{14}H_{12}N_4$ und p-Tolil $C_{10}H_{10}N_4$, S. 808.

14) *Bismethylen-Bis-Pyrazol* $N<\begin{matrix}N\text{=}C\text{—}CH_2.CH\text{ }CH\\ CH.CH.CH_2.C\text{——}N\end{matrix}>NH$. Derivate s. *Hptw. Bd. IV, S. 1270, Z. 18–1 v. u., Berichtigung dazu im Spl. Bd. IV, S. 940.*

15) *Bis-Methylpyrazolyliden* $\left[N<\begin{matrix}CH.C<\\ N\text{=}C.CH_3\end{matrix}\right]_2$ Pyrazolblau $\left[C_6H_5.N<\begin{matrix}CO.C<\\ N\text{=}C.CH_3\end{matrix}\right]_2$ s. *Hptw. Bd. IV, S. 1271.*

16) *Methylpyrazolyliden-Dihydropyrimidin* $CH_3.C\overset{N\text{—}N\text{—}CH}{\text{——}}C:C<\begin{matrix}CH:N\\ CH.N\end{matrix}>CH_2$.

„Phenylmethylpyrazolonmalonylharnstoff" $CH_3.C\overset{C_6H_5.N\text{—}N\text{—}CO}{\text{——}}C:C<\begin{matrix}CO.NH\\ CO.NH\end{matrix}>CO$ s. *Hptw. Bd. IV, S. 648.*

Endothio-5-Phenyl-4-Amino-1,2,4-Triazolin $C_8H_8N_4S = \begin{matrix}HN\text{————}N\\ C_6H_5.C<\begin{matrix}S\\ N(NH_2)\end{matrix}>C\end{matrix}$. Endothio-1,5-Diphenyl-4-Anilino-Dihydrotriazol $C_{20}H_{16}N_4S = \begin{matrix}C_6H_5.N\text{————}N\\ C_6H_5.C<\begin{matrix}S\\ N(NH.C_6H_5)\end{matrix}>C\end{matrix}$. *B.* Aus dem Phenylhydrazon des Benzoylphenylthiocarbazinsäuremethylesters durch Erhitzen über den Schmelzpunkt (Busch, Kamphausen, Schneider, *J. pr.* [2] 67, 236). — Gelbliche Nädelchen aus Holzgeist. Schmelzp.: 132°. Sehr leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Alkohol. Hat keine sauren Eigenschaften, verbindet sich aber mit HCl. — Nitrosamin. Braune Nädelchen.

3. *Basen $C_9H_{10}N_4$ (*S. 1273*).

S. 1273, Z. 13–14 v. o. statt: „*Phenylmethylmethoxylpyrazol*" *lies:* „*Phenylmethyloxymethylpyrazolon*".

3) ***Diamino-7-Methylchinazolin*** $(H_2N)_2(CH_3)C_6H\!<\!{CH:N \atop N{=}CH}$. **Diamino-Dioxy-7-Methylchinazolin** $(NH_2)_2(CH_3)C_6H\!<\!{C(OH):N \atop N\text{——}C.OH}$ *s.* **Diamino-m-Methyl-o-Uraminobenzoyl** *Spl. Bd. II, S. 830.*

4. *Basen $C_{10}H_{12}N_4$ (*S. 1273*).

S. 1273, Z. 21 v. o. statt: „279" lies: „679".

5) ***Bis-Aethylpyrazolyliden*** ${C_2H_5.C\text{—}C\text{—}C\text{—}C.C_2H_5 \atop N.N:CH \quad CH:N.N}$. **Pyrazolblau aus Bis-Aethylphenylpyrazolon** $C_{22}H_{20}O_2N_4$ = ${C_2H_5.C\text{——}C{=}C\text{——}C.C_2H_5 \atop N.N(C_6H_5).CO \quad CO.N(C_6H_5).N}$.
B. Durch Oxydation von Bisäthylphenylpyrazolon (S. 937) mit Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung (Blaise, *C. r.* **132**, 980). — Schwarzbraune Krystalle aus Essigsäure. Schmilzt bei 284°; zersetzt sich bei langsamem Erhitzen bereits früher.

5. Bis-Propylpyrazolyliden $C_{12}H_{16}N_4$ = ${C_3H_7.C\text{—}C{=}C\text{—}C.C_3H_7 \atop N.N:CH \quad CH:N.N}$.

Pyrazolblau aus Bispropylphenylpyrazolon $C_{24}H_{24}O_2N_4$ = ${C_3H_7.C\text{——}C{=}C\text{——}C.C_3H_7 \atop N.N(C_6H_5).CO \quad CO.N(C_6H_5).N}$. *B.* Durch Oxydation des Bispropylphenylpyrazolons (S. 938) mit Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung (Blaise, *C. r.* **132**, 980). — Blauschwarze Krystalle aus Essigäther. Schmelzp.: 191°.

H. *Basen $C_nH_{2n-10}N_4$ (*S. 1274—1277*).

1. *Basen $C_8H_6N_4$ (*S. 1274*).

2) ***Bismethenyl-Tetraaminobenzol*** $C_6H_2\left(<{N \atop NH}>CH\right)_2$. **Dioxyderivat, Dicarbonyltetraaminobenzol** $C_6H_2\left(<{NH \atop NH}>CO\right)_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S 1243, Z. 1 v. u.*

Dithiodicarbonyltetraaminobenzol *s. Hptw. Bd. IV, S. 1244, Z. 4 v. o.*

4. *Basen $C_{11}H_{12}N_4$ (*S. 1275*).

2) ***Base*** $CH_3.C_6H_3\!<\!{NH.CH.N{=}CH \atop NH.CH.CH:N}$. **Dioxyderivat, Tetrahydrotolualloxazin** $C_{11}H_{12}O_2N_4 = CH_3.C_6H_3\!<\!{NH.CH.NH.CO \atop NH.CH.CO.NH}$. *B.* Durch Reduction von Tolualloxazin (S. 626) mit HJ (Kühling, *B.* **32**, 1651). — Röthliches mikrokrystallinisches Pulver. Schmilzt oberhalb 300°. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Aceton, leicht löslich in Alkalien und starken Säuren. Wird von H_2PtCl_6 zu Dihydrotolualloxazin (S. 950) oxydirt. — $C_{11}H_{12}O_2N_4$.HCl. Gelbe Nadeln. — Jodhydrat. Gelbe Nadeln, die von Wasser zerlegt werden.

5. *Basen $C_{12}H_{14}N_4$ (*S. 1275—1277*).

2) ****2,2',4,4'-Tetraaminobiphenyl, m-Diaminobenzidin*** $[-^1C_6H_3(NH_2)_2^{2,4}]_2$ (*S. 1275*). *Darst.* Man reducirt m-Nitranilin (Spl. Bd. II, S. 148) elektrolytisch bis zur Hydrazoverbindung (Ausbeute: 90 % der Theorie) und lagert diese in heissem Eisessig durch Salzsäure um (Ausbeute: 80 % der Theorie) (Elbs, Wohlfahrt, *J. pr.* [2] **66**, 561). — Giebt in salzsaurer Lösung mit wenig $NaNO_2$ einen braunen Baumwollfarbstoff, mit mehr $NaNO_2$ einen schwarzbraunen Wollfarbstoff und schliesslich einen dunklen unlöslichen Niederschlag. Lässt sich mit der Tetrazoverbindung der o-Tolidin-m-Disulfonsäure zu einer rothen unlöslichen Verbindung kuppeln.

Tetracetylderivat $C_{20}H_{22}O_4N_4 = C_{12}H_{10}N_4(CO.CH_3)_4$. *B.* Aus m-Diaminobenzidin durch siedenden Eisessig und etwas Acetanhydrid (E., W., *J. pr.* [2] **66**, 562). Aus 3,3'-Diaminohydrazobenzol (Spl. zu Bd. IV, S. 1499) durch siedenden Eisessig und Acetanhydrid (E., W.). — Nadeln aus Wasser. Verwittert bei 105—110° zu einem hygro-

skopischen Pulver. Schmelzp.: 284°. Schwer löslich in kaltem Wasser. 100 Thle. Wasser lösen bei 90° 0,79 Thle. Leicht löslich in heissem Alkohol.

6) ***4,4'-Dihydrazino-Biphenyl, Biphenylendihydrazin***

$NH_2.NH\cdot C_6H_4-C_6H_4\cdot NH.NH_2$ (*S. 1276—1277*). Verwendung zum Nachweis und Abscheiden des Formaldehyds: NEUBERG, *B.* **32**, 1961.

Bis-butandionsäureäthylester-derivat des Biphenylendihydrazins bezw. Biphenyl-Bisazoacetessigsäureäthylester $C_{24}H_{26}O_6N_4$ = $[C_2H_5.O_2C.CO.C(CH_3):N.NH.C_6H_4-]_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1291, Z. 14 v. u.*

Bismesoxalsäurederivat des Biphenylendihydrazins bezw. Biphenyl-Bisazomalonsäure $C_{18}H_{14}O_8N_4$ = $[(HO_2C)_2CH.N:N.C_6H_4-]_2$ = $[(HO_2C)_2C:N.NH.C_6H_4-]_2$. *B.* Man verseift den Tetraäthylester (s. u.) mit 10%iger alkoholischer Natronlauge und reinigt das Rohproduct durch wiederholtes Auflösen in verdünnter Natronlauge und Ausfällen mit Alkohol (FAVREL, *Bl.* [3] **27**, 317). — Hellgelbes Pulver. Unlöslich in der Kälte in den üblichen Lösungsmitteln. Zersetzt sich beim Versuch, die Lösung durch Erhitzen herbeizuführen. — $Na_4.C_{18}H_{10}O_8N_4$. Gelbes Pulver.

Tetramethylester $C_{22}H_{22}O_8N_4$ = $[(CH_3.O_2C)_2C:N.NH.C_6H_4-]_2$. Schmelzp.: 217° bis 220° (F., *C. r.* **128**, 829).

Tetraäthylester $C_{26}H_{30}O_8N_4$ = $[(C_2H_5.O_2C)_2C:N.NH.C_6H_4-]_2$. *B.* Aus tetrazotirtem Benzidin und Malonsäurediäthylester (F., *Bl.* [3] **27**, 314). — Hellgelbe Blättchen (aus Toluol). Schmelzp.: 178—180°. Unlöslich in wässerigen und alkoholischen Alkalien. — Mit Natriumäthylat entsteht die Natriumverbindung $Na_2.C_{26}H_{28}O_8N_4$ = $[(C_2H_5.O_2C)_2C:N.N(Na).C_6H_4-]_2$. Röthliches Krystallpulver aus Pyridin (F., *Bl.* [3] **27**, 316). Reagirt weder mit Alkyljodiden, noch mit Säurechloriden.

***Bismesoxalsäurehalbnitril-Derivat des Biphenylendihydrazins bezw. Biphenyl-Bisazocyanessigsäure** $C_{18}H_{12}O_4N_6$ = $HO_2C.C(CN):N.NH.C_6H_4.C_6H_4.NH.N:C(CN).CO_2H$ (*S. 1276, Z. 14 v. u.*). *B.* Aus dem Tetranatriumsalz als schwierig zu reinigender Niederschlag (LAX, *J. pr.* [2] **63**, 17). — $Na_4.C_{18}H_8O_4N_6$. *B.* Aus dem Diäthylester durch warme verdünnte Natronlauge und darauf folgende Ausfällung mit Alkohol. Wird nach einigem Stehen in Wasser schwer löslich. — Silbersalz. Dunkelrother Niederschlag. Schwärzt sich rasch.

Die Ester (s. u.) existiren in zwei isomeren Reihen. Die Verbindungen der β-Reihe werden durch Fällen der alkalischen Lösungen mit CO_2, sowie beim Lösen der α-Ester in Flüssigkeiten von hohem Siedepunkt erhalten. Die unbeständigen α-Ester entstehen beim Fällen der alkalischen Lösungen mit HCl, Benzoylchlorid und Essigsäureanhydrid (F., *Bl.* [3] **27**, 104).

***Dimethylester** $C_{20}H_{16}O_4N_6$ = $[CH_3.O_2C.C(CN):N.NH.C_6H_4-]_2$ (*S. 1276*). *B.* {.... (FAVREL, *C.* **1898** II, 480}; *Bl.* [3] **19**, 1033). Existirt in zwei Formen (F., *Bl.* [3] **27**, 114).

a) *α-Ester. (*Die im Hptw. Bd. IV, S. 1457, Z. 13 v. u. aufgeführte Verbindung.*) Gelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 270°.

b) β-Ester. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 228—230°. Verwandelt sich beim Lösen in siedendem Nitrobenzol in den beständigeren α-Ester.

Natriumsalz $Na_2.C_{20}H_{14}O_4N_6$. Gelbrothe Krystalle. Leicht löslich in Wasser, Methylalkohol, Aceton und Pyridin.

***Diäthylester** $C_{22}H_{20}O_4N_6$ = $[C_2H_5.O_2C.C(CN):N.NH.C_6H_4-]_2$ (*S. 1276*). *B.* Aus tetrazotirtem Benzidin und Acylcyanessigestern (F., *Bl.* [3] **27**, 202). Aus tetrazotirtem Benzidin und 2 Mol.-Gew. Cyanessigester (Spl. Bd. I, S. 677) durch Natriumacetat bei längerem Rühren (L., *J. pr.* [2] **63**, 15).

a) Stabile Form, β-Form. (*Die im Hptw. Bd. IV, S. 1276, Z. 10 v. u. aufgeführte Verbindung.*) Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 204—206° (F., *Bl.* [3] **27**, 107); 208° (L.). Schwer löslich in Alkohol, löslich in Pyridin.

b) Labile Form, α-Form. Schmelzp.: 234° (F.); 233° (L.).

Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge werden die Carboxylgruppen verseift, beim Kochen auch die Cyangruppen. — $Na_2.C_{22}H_{18}O_4N_6$. *B.* Beim Eintragen der Pyridinlösung des Esters in alkoholisches Natriumäthylat und Fällen mit Aether (L.). Rothgelbes Pulver. Löslich in Alkohol und Aceton. Durch Zerlegung mit Salzsäure entsteht die α-Form. — Silbersalz. Brauner Niederschlag.

Bismesoxalsäuremethylesternitril-Derivat des Dimethyl-Biphenylendihydrazins $C_{22}H_{20}O_4N_6$ = $(CH_3.O_2C)(NC)C:N.N(CH_3).C_6H_4.C_6H_4.N(CH_3).N:C(CN)(CO_2.CH_3)$. Gelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 276—277°. Löslich in siedendem Benzol und Anilin (F., *Bl.* [3] **27**, 115).

Bismesoxalsäureäthylesternitril-Derivat des Dimethyl-Biphenylendihydrazins $C_{24}H_{24}O_4N_6$ = $(C_2H_5.O_2C)(NC)C:N.N(CH_3).C_6H_4.C_6H_4.N(CH_3).N:C(CN)(CO_2.C_2H_5)$. *B.*

Das Silbersalz des Biphenyl-Bisazocyanessigesters (S. 944) wird mit CH_3J behandelt (F., *Bl.* [3] **27**, 110). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 210—212°.

Bismesoxalsäureäthylesternitril-Derivat des Diäthyl-Biphenylendihydrazins $C_{26}H_{28}O_4N_6$ = $(C_2H_5.O_2C)(NC)C.N.N(C_2H_5).C_6H_4.C_6H_4.N(C_2H_5).N:C(CN)(CO_2.C_2H_5)$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 144—145° (F., *Bl.* [3] **27**, 112).

Bismesoxalsäureäthylesternitril-Derivat des Benzoyl-Biphenylendihydrazins $C_{29}H_{24}O_5N_6$ = $(C_2H_5.O_2C)(NC)C:N.N(CO.C_6H_5).C_6H_4.C_6H_4.NH.N:C(CO_2.C_2H_5)(CN)$. Schmelzp.: 198—200° (F., *Bl.* [3] **27**, 113).

Bisbutandiondisäurediäthylesterderivat des Biphenylendihydrazins, Biphenyl-Bisazooxalessigsäurediäthylester $C_{28}H_{30}O_{10}N_4$ = $(C_2H_5.O_2C.CO)(C_2H_5.O_2C)C:N.NH.C_6H_4.C_6H_4.NH.N:C(CO.CO_2.C_2H_5)(CO_2.C_2H_5)$. *B.* Aus 1 Mol. Tetrazobiphenyl (in essigsaurer Lösung) und 2 Mol. Oxalessigsäureester (in alkoholischer Lösung) bei 0° (RABISCHONG, *Bl.* [3] **27**, 989). — Carminrothe Krystalle aus Xylol. Schmelzp.: 180—181 Leicht löslich in Xylol. Bildet eine in Wasser lösliche und gegen CO_2 beständige Dinatriumverbindung.

Bisbenzoylglyoxylsäureäthylesterderivat des Biphenylendihydrazins, Biphenyl-Bisazobenzoylessigsäureäthylester $C_{34}H_{30}O_6N_4$ = $[C_6H_5.CO.C(CO_2.C_2H_5):N.NH.C_6H_4-]_2$. *B.* Aus Benzoylacetessigester und tetrazotirtem Benzidin in essigsaurer Lösung (BÜLOW, HAILER, *B.* **35**, 926). — Rothe Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 187°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol, löslich in conc. Schwefelsäure mit rother Farbe. Giebt keine Eisenchloridreaction.

Bismethanalderivat des Biphenylendihydrazins $(C_{14}H_{14}N_4)_x$ = $(CH_2:N.NH.C_6H_4.C_6H_4.NH.N:CH_2)_x$. *B.* Aus 4,4'-Dihydrazino-Biphenyl und Formaldehyd in verdünnten Lösungen (NEUBERG, *B.* **32**, 1961). — Gelbe Nädelchen, die sich bei 166° orange färben, bei 202° sintern, bei ca. 220° zu einer rothbraunen Flüssigkeit schmelzen, die sich bei 240° zersetzt.

Bisbutandionderivat des Biphenylendihydrazins $C_{20}H_{22}O_2N_4$ = $[-C_6H_4.NH.N:C(CH_3).CO.CH_3]_2$. *B.* Aus tetrazotirtem Benzidin und Methylacetylaceton (FAVREL, *Bl.* [3] **27**, 339). — Röthliche Krystalle (aus Nitrobenzol oder Anilin). Schmelzp.: 283—284°.

Bispentandion(2,3)-Derivat des Biphenylendihydrazins $C_{22}H_{26}O_2N_4$ = $CH_3.CH_2(CH_3.CO).C:N.NH.C_6H_4.C_6H_4.NH.N:C(CO.CH_3).CH_2.CH_3$. Schmelzp.: 292—294° (F., *Bl.* [3] **27**, 342).

Bispentantrionderivat des Biphenylendihydrazins, Biphenyl-Bisazoacetylaceton $C_{22}H_{22}O_4N_4$ = $[(CH_3.CO)_2C:N.NH.C_6H_4-]_2$. *B.* Aus Biphenyltetrazoniumchlorid und Acetylaceton (F., *C. r.* **126**, 818). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmelzp.: 258—260°. Unlöslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Alkalien. Ist gegen Natronlauge sehr beständig und wird erst durch Schmelzen mit NaOH bei 180° zersetzt (F., *Bl.* [3] **27**, 330). — $Na_2.C_{22}H_{20}O_4N_4$ = $(CH_3.CO)_2C:N.N(Na).C_6H_4.C_6H_4.N(Na).N:C(CO.CH_3)_2$. Röthliche Krystalle (aus Aceton oder Pyridin) (F., *Bl.* [3] **27**, 331). Reagirt nicht mit CH_3J, wohl aber mit Dimethylsulfat unter Bildung des Dimethylderivats (s. u.).

Bispentantrionderivat des Dimethylbiphenylendihydrazins $C_{24}H_{26}O_4N_4$ = $(CH_3.CO)_2C:N.N(CH_3).C_6H_4.C_6H_4.N(CH_3).N:C(CO.CH_3)_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Biphenylbisazoacetylacetons (s. o.) und Dimethylsulfat (F., *Bl.* [3] **27**, 331). — Röthliche Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 168—170°.

β-Naphtochinon-Mesoxalsäureäthylesternitril-Derivat des Biphenylendihydrazins, Biphenyl-azo-β-Naphtol-azo-Cyanessigsäureäthylester $C_{27}H_{21}O_3N_5$ = $NC.C(CO_2.C_2H_5):N.NH.C_6H_4.C_6H_4.NH.N:C_{10}H_6:O$. *B.* Aus tetrazotirtem Benzidin durch Kuppelung mit 1 Mol. Cyanessigester und Verrühren des hierdurch entstandenen Zwischenproducts mit der alkalischen Lösung von β-Naphtol (LAX, *J. pr.* [2] **63**, 14). — Rothbrauner Niederschlag. Löslich in Benzol, unlöslich in Petroleumäther und Alkalien.

Biphenylendihydrazon des Tetramethyldiaminodiphenylmethyl-α-Naphtochinons $C_{66}H_{62}O_2N_8$ = $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH.C_{10}H_5(:O):N.NH.C_6H_4.C_6H_4.NH.N:C_{10}H_5(:O).CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch mehrtägiges Kochen von Biphenyldisazo-α-Naphtol (Spl. zu Bd. IV, S. 1439) mit Tetramethyldiaminobenzhydrol in Alkohol (MÖHLAU, KEGEL, *B.* **33**, 2870). — Blauviolette Nadeln aus Pyridin. Sintert bei 150°, schmilzt bei 164° bis 165°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether und Benzol, leicht in verdünnten Säuren mit bläulich dunkelrother Farbe. Lösung in conc. Salzsäure violettstichigblau, in conc. Schwefelsäure grünlichblau, in alkoholischer Natronlauge blaustichigroth.

Bismethylphenylketopyrazolonderivat des Biphenylendihydrazins, Biphenyl-Bisazomethylphenylpyrazolon $\left[\begin{array}{l} CH_3.C \text{———} C:N.NH.C_6H_4- \\ \quad N.N(C_6H_5).CO \end{array}\right]_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1291, Z. 5 v. u.*

a-Benzoylglyoxylsäureäthylesterderivat-b-Diphenylketopyrazolonderivat des Biphenylendihydrazins, Biphenyl-azo-Benzoylessigsäureäthylester-azo-Diphenylpyrazolon $C_{38}H_{30}O_4N_6 = $

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C\text{———}C:N.NH.C_6H_4.C_6H_4.NH.N:C(CO.C_6H_5).CO_2.C_2H_5 \\ \quad\;\; N.N(C_6H_5).CO \end{array}.$$

B. Durch Condensation des Biphenyl-Bisazobenzoylessigesters (S. 945) mit Phenylhydrazin in eisessigsaurer Lösung (BÜLOW, HAILER, *B.* **35**, 927). — Blaustichigrothe Krystalle vom Schmelzp.: 215°. Schwer löslich in organischen Mitteln mit rothgelber Farbe.

3, 3'-Dimethoxy-4, 4'-Dihydrazinobiphenyl-N, N'-Disulfonsäure, Bianisylendihydrazin-N, N'-Disulfonsäure $C_{14}H_{18}O_8N_4S_2 = [-C_6H_3(O.CH_3)^3.NH^4.NH.SO_3H]_2$. — $K_2.C_{14}H_{16}O_8N_4S_2$. *B.* Durch Reduction des Kaliumsalzes der Tetrazobianisoldisulfonsäure mit Zinkstaub und Essigsäure (STARKE, *J. pr.* [2] **59**, 224). Fast farblose prismatische Krystalle. Beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure entsteht Dimethoxybiphenyl.

Bismesoxalsäuredimethylesterderivat des Bianisylendihydrazins, Bianisyl-Bisazomalonsäuredimethylester $C_{24}H_{26}O_{10}N_4 = [(CH_3.O_2C)_2C:N.NH.C_6H_3(O.CH_3)-]_2$. *B.* Aus Bianisyltetrazoniumchlorid und Dimethylmalonat (FAVREL, *Bl.* [3] **27**, 323). — Gelbe Krystalle (aus Anilin). Schmelzp.: 268—270°.

Bismesoxalsäurediäthylesterderivat des Bianisylendihydrazins $C_{28}H_{34}O_{10}N_4 = [(C_2H_5.CO_2)_2C:N.NH.C_6H_3(O.CH_3)-]_2$. Orangefarbene Krystalle. Schmelzp.: 190—192° (F., *Bl.* [3] **27**, 322). — Natriumverbindung $Na_2.C_{28}H_{32}O_{10}N_4$. Röthliches Krystallpulver (aus Aceton oder Pyridin) (F., *Bl.* [3] **27**, 322).

Bismesoxalsäuremethylesternitril-Derivat des Bianisylendihydrazins, Bianisyl-Bisazocyanessigsäuremethylester $C_{22}H_{20}O_6N_6 = [(CH_3.O_2C)(NC)C:N.NH.C_6H_3(O.CH_3)-]_2$.

α-Ester. Schmelzp.: 266—268° (F., *Bl.* [3] **27**, 123).

β-Ester. Gelber Niederschlag. Schmelzp.: 254—255° (F.).

Natriumsalz. Rothes Pulver. Schwer löslich in Methylalkohol.

Bianisyl-Bisazocyanessigsäureäthylester $C_{24}H_{24}O_6N_6 = [C_2H_5.O_2C.(NC)C:N.NH.C_6H_3(O.CH_3)-]_2$. *B.* Aus Dianisidin durch Tetrazotiren in verdünnter Salzsäure und Kuppeln mit 2 Mol. Cyanessigester (LAX, *J. pr.* [2] **63**, 21).

a) Stabile Form, β-Ester. Dunkelrothgelbe Krystalle aus Benzol. Schmelzpunkt: 274° (L.); 283—285° (F., *Bl.* [3] **19**, 1034; **27**, 122). Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Pyridin.

b) Labile Form, α-Ester. *B.* Beim Zersetzen des Natriumsalzes (s. u.) mit Salzsäure. Schmelzp.: 175—176°. Wird schwer verseift (L.; F.).

$Na_2.C_{24}H_{22}O_6N_6$. Ist, frisch dargestellt, löslich in Wasser.

Bisbutandiondisäurediäthylesterderivat des Bianisylendihydrazins, Bianisyl-Bisazooxalessigsäurediäthylester $C_{30}H_{34}O_{12}N_4 = (C_2H_5.O_2C.CO)(C_2H_5.O_2C)C:N.NH.C_6H_3(O.CH_3).C_6H_3(O.CH_3).NH.N:C(CO.CO_2.C_2H_5)(CO_2.C_2H_5)$. *B.* Aus 1 Mol. Tetrazobianisol (in essigsaurer Lösung) und 2 Mol. Oxalessigsäureäthylester (in alkoholischer Lösung) bei 0° (RABISCHONG, *Bl.* [3] **27**, 984). — Gelbe Krystalle aus Anilin. Schmelzpunkt: 224—225°. Unlöslich in Xylol. Bildet eine in Wasser lösliche, gegen CO_2 beständige Dinatriumverbindung.

Bispentantrionderivat des Bianisylendihydrazins, Bianisyl-Bisazoacetylaceton $C_{24}H_{26}O_6N_4 = (CH_3.CO)_2C:N.NH.C_6H_3(O.CH_3).C_6H_3(O.CH_3).NH.N:C(CO.CH_3)_2$. *B.* Aus Acetylaceton und tetrazotirtem Dianisidin (FAVREL, *C. r.* **128**, 319). — Rothe Krystalle. Schmelzp.: 234—235°. — $Na_2.C_{24}H_{24}O_6N_4 = (CH_3.CO)_2C:N.N(Na).C_6H_3(O.CH_3).C_6H_3(O.CH_3).N(Na).N:C(CO.CH_3)_2$. Rothe Nadeln (aus Aceton oder Pyridin) (F., *Bl.* [3] **27**, 335).

Bispentantrionderivat des Dimethyl-Bianisylendihydrazins $C_{26}H_{30}O_6N_4 = (CH_3.CO)_2.C.N.N(CH_3).C_6H_3(O.CH_3).C_6H_3(O.CH_3).N(CH_3).N:C(CO.CH_3)_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Bianisyl-Bisazoacetylacetons (s. o.) und Dimethylsulfat (F., *Bl.* [3] **27**, 335). — Rothe Nadeln aus Chloroform. Schmelzp.: 257—258°.

Bianisylendihydrazon des Tetramethyldiaminodiphenylmethyl-α-Naphtochinons $C_{60}H_{58}O_4N_8 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH.C_{10}H_5(:O):N.NH.C_6H_3(O.CH_3).C_6H_3(O.CH_3).NH.N:C_{10}H_5(:O).CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch längeres Kochen von Bianisyldisazo-α-naphtol (Spl. zu Bd. IV, S. 1450) mit Tetramethyldiaminobenzhydrol in Alkohol (MÖHLAU, KEGEL, *B.* **33**, 2871). — Dunkelrothbraunes Pulver. Erweicht bei 165°, schmilzt bei 180°. Schwer löslich in Aether und Alkohol, leichter in Aceton und Benzol, am besten in Pyridin mit purpurner Farbe. Lösung in Eisessig und verdünnten Säuren blauroth, in conc. Salzsäure blau, in conc. Schwefelsäure dunkelblau, in alkoholischem Kali violettblau.

6. *Basen $C_{13}H_{16}N_4$ (*S. 1277*).

1) ***2,4,2',4'-Tetraaminodiphenylmethan*** $H_2N\cdot\langle\ \rangle\cdot CH_2\cdot\langle\ \rangle\cdot NH_2$
NH_2 NH_2

(*S. 1277*). **Dimethylderivat** $C_{15}H_{20}N_4 = (CH_3)_2N\cdot\langle\ \rangle\cdot CH_2\cdot\langle\ \rangle\cdot NH_2$. Farblos.
NH_2 NH_2
Schmelzp.: 188—190° (BAYER & Co., D.R.P. 133709; *C.* **1902** II, 615). Beim Kochen der wässerigen Lösung, besonders auf Zusatz einer Säure, entsteht ein Acridinderivat.

Trimethylderivat $C_{16}H_{22}N_4 = (CH_3)_2N\cdot\langle\ \rangle\cdot CH_2\cdot\langle\ \rangle\cdot NH.CH_3$. Schmelzpunkt: 95°.
NH_2 NH_2
Beim Kochen der wässerigen Lösung entsteht ein gelber Acridinfarbstoff (B. & Co., D.R.P. 133709; *C.* **1902** II, 615).

S. 1277, Z. 21 v. o. statt: „**2,2,2',2'-Tetramethyltetraminodiphenylmethan**" *lies:* „**Tetramethyl-2,4,2',4'-Tetraaminodiphenylmethan**".

2) ***3,4,3',4'-Tetraaminodiphenylmethan*** $CH_2[C_6H_3(NH_2)_2^{3,4}]_2$. *B.* Durch Reduction von 3,3'-Dinitro-4,4'-Diaminodiphenylmethan (S. 646) mit Sn + HCl (J. MEYER, ROHMER, *B.* **33**, 257). — Rhombische Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 137—138°. Unlöslich in Aether und Aceton, schwer löslich in Benzol und absolutem Alkohol. $FeCl_3$ färbt die salzsaure Lösung dunkelroth. Die Salze sind in Wasser sehr leicht löslich.

3) ***4,4'-Diamino-7-Hydrazino-Diphenylmethan*** $H_2N.NH.CH(C_6H_4.NH_2)_2$. **Tetramethyl-Phenylderivat, N-Anilinoleukauramin** $C_{23}H_{28}N_4 = C_6H_5.NH.NH.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Tetramethyldiaminobenzhydrol oder aus Leukauramin und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung (MÖHLAU, HEINZE, *B.* **35**, 365). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 116°. Ziemlich löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether. In Eisessig mit blauer Farbe löslich.

7. *Basen $C_{14}H_{18}N_4$ (*S. 1277*).

2) ***3,3'-Dimethyl-4,4'-Dihydrazinobiphenyl, Bitolylendihydrazin*** $H_2N.NH.C_6H_3(CH_3).C_6H_3(CH_3).NH.NH_2$ (*S. 1277*). **Bismesoxalsäurederivat des Bitolylendihydrazins, Bitolyl-Bisazomalonsäure** $C_{20}H_{18}O_8N_4 = (HO_2C)_2C:N.NH.C_6H_3(CH_3).C_6H_3(CH_3).NH.N:C(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifen des Tetraäthylesters (s. u.) mit 10%iger alkoholischer Natronlauge (FAVREL, *Bl.* [3] **27**, 320). — Orangegelbe Blättchen aus Aceton. **Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, zwischen 195—200°. Bedeutend beständiger als die** Biphenyl-Bisazomalonsäure (S. 944).

Tetramethylester $C_{24}H_{26}O_8N_4 = [(CH_3.CO_2)_2C:N.NH.C_6H_3(CH_3)-]_2$. Röthliche Krystalle aus Nitrobenzol. Schmelzp.: 210—212° (F., *C. r.* **128**, 830; *Bl.* [3] **27**, 321).

Tetraäthylester $C_{28}H_{34}O_8N_4 = [(C_2H_5.CO_2)_2C:N.NH.C_6H_3(CH_3)-]_2$. *B.* Analog der Biphenylverbindung (S. 944) (F., *C. r.* **128**, 830; *Bl.* [3] **27**, 319). — Orangerothe Kryställchen. Schmelzp.: 188—190°. — $Na_2.C_{28}H_{32}O_8N_4$. Rothe Kryställchen (aus Aceton oder Pyridin).

***Bismesoxalsäurehalbnitril-Derivat des Bitolylendihydrazins, Bitolyl-Bisazocyanessigsäure** $C_{20}H_{16}O_4N_6 = (HO_2C)(NC)C:N.NH.C_6H_3(CH_3).C_6H_3(CH_3).NH.N:C(CN)(CO_2H)$ (*S. 1277*). *B.* Durch Verseifung ihres α- oder β-Dimethylesters (s. u.) (FAVREL, *Bl.* [3] **27**, 121). — Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 243—244°.

***Dimethylester** $C_{22}H_{20}O_4N_6 = [(CH_3.O_2C)(NC)C:N.NH.C_6H_3(CH_3)-]_2$ (*S 1277*).

*α-Ester. (*Die im Hptw. S. 1277, Z. 10 v. u. aufgeführte Verbindung.*) *B.* {.... (FAVREL, *C.* **1898** II, 480;} *Bl.* [3] **19**, 1034). — Röthliche Krystalle (aus siedendem Nitrobenzol). Schmelzp.: 270—272° (F., *Bl.* [3] **27**, 119).

β-Ester. Gelbes Pulver. Schmelzp.: 225—227°.

Natriumsalz $Na_2C_{22}H_{18}O_4N_6$. Rothe Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol.

***Diäthylester** $C_{24}H_{24}O_4N_6 = [(C_2H_5.O_2C)(NC)C:N.NH.C_6H_3(CH_3)-]_2$ (*S. 1277*). *B.* Aus tetrazotirtem o-Tolidin (S. 654) durch Verrühren mit 2 Mol.-Gew. Cyanessigester (Spl. Bd. I, S. 677) (LAX, *J. pr.* [2] **63**, 19).

a) *Stabile Form, β-Ester. (*Die im Hptw. S. 1277, Z. 7 v. u. aufgeführte Verbindung.*) Rothe Nadeln. Schmelzp.: 224—226° (F., *Bl.* [3] **19**, 1034; **27**, 115); 222° (L.). Wird durch warme verdünnte Natronlauge nicht verseift; leicht durch Salzsäure.

b) Labile Form, α-Ester. *B.* Aus dem Natriumsalz (s. u.) mit Salzsäure. Schmelzpunkt: 174—175° (vgl. F., *Bl.* [3] **27**, 117).

$Na_2.C_{24}H_{22}O_6N_6$. *B.* Aus der Pyridinlösung des Esters durch alkoholisches Natriumäthylat und Aether. Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — Silbersalz. Gelbes Pulver.

Bismesoxalsäuremethylesternitrilderivat des Dimethyl-Bitolylendihydrazins $C_{24}H_{24}O_4N_8 = (CH_3.O_2C)(NC)C:N.N(CH_3).C_6H_3(CH_3).C_6H_3(CH_3).N(CH_3).N:C(CN)(CO_2.CH_3)$. Gelbe Krystalle (aus siedendem Nitrobenzol). Schmelzp.: 266—267° (F., *Bl.* [3] **27**, 120).

Bismesoxalsäureäthylesternitrilderivat des Dimethyl-Bitolylendihydrazins $C_{26}H_{28}O_4N_8 = (C_2H_5.O_2C)(NC)C:N.N(CH_3).C_6H_3(CH_3).C_6H_3(CH_3).N(CH_3).N:C(CN)(CO_2.C_2H_5)$. Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 220—222°. Löslich in Benzol (F., *Bl.* [3] **27**, 118).

Bismesoxalsäureäthylesternitrilderivat des Benzoyl-Bitolylendihydrazins $C_{31}H_{28}O_5N_8 = (C_2H_5.O_2C)(NC)C:N.N(CO.C_6H_5).C_6H_3(CH_3).C_6H_3(CH_3).NH.N:C(CN)(CO_2.C_2H_5)$. Orangefarbene Krystalle. Schmelzp.: 229—230° (F., *Bl.* [3] **27**, 118).

Bisbutandiondisäurediäthylesterderivat des Bitolylendihydrazins, Bitolyl-Bisazooxalessigsäurediäthylester $C_{30}H_{34}O_{10}N_4 = (C_2H_5.O_2C.CO)(C_2H_5.O_2C)C:N.NH.C_6H_3(CH_3).C_6H_3(CH_3).NH.N:C(CO.CO_2.C_2H_5)(CO_2.C_2H_5)$. *B.* Aus 1 Mol. tetrazotirtem o-Tolidin (S. 654) (in essigsaurer Lösung) und 2 Mol. Oxalessigsäureäthylester (in alkoholischer Lösung) bei 0° (Rabischong, *Bl.* [3] **27**, 984). — Rothe Krystalle aus Xylol. Schmelzp.: 194—195°. Bildet eine in Wasser lösliche, gegen CO_2 beständige Dinatriumverbindung.

Bisbutandionderivat des Bitolylendihydrazins $C_{22}H_{26}O_2N_4 = (CH_3)(CH_3.CO)C:N.NH.C_6H_3(CH_3).C_6H_3(CH_3).NH.N:C(CO.CH_3)(CH_3)$. *B.* Aus tetrazotirtem o-Tolidin (S. 654) und Methylacetylaceton (Spl. Bd. I, S. 533) in essigsaurer Lösung (Favrel, *Bl.* [3] **27**, 340). — Scharlachrothe Nadeln aus Anilin. Schmelzp: 240—242°.

Bispentantrionderivat des Bitolylendihydrazins, Bitolyl-Bisazoacetylaceton $C_{24}H_{26}O_4N_4 = [(CH_3.CO)_2C:N.NH.C_6H_3(CH_3)-]_2$. *B.* Aus Acetylaceton (Spl. Bd. I, S. 530) und tetrazotirtem o-Tolidin (S. 654) (F., *C. r.* **128**, 319). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 250—252°. — $Na_2.C_{24}H_{24}O_4N_4 = (CH_3.CO)_2C:N.N(Na).C_6H_3(CH_3).C_6H_3(CH_3).N(Na).N:C(CO.CH_3)_2$. Rothe Blättchen (aus Aceton oder Pyridin). Unlöslich in Wasser und Alkohol (F., *Bl.* [3] **27**, 333).

Bispentantrionderivat des Dimethylbitolylendihydrazins $C_{26}H_{30}O_4N_4 = (CH_3.CO)_2C:N.N(CH_3).C_6H_3(CH_3).C_6H_3(CH_3).N(CH_3).N:C(CO.CH_3)_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Bitolyl-Bisazoacetylacetons (s. o.) und Dimethylsulfat (Hptw. Bd. I, S. 331) (F., *Bl.* [3] **27**, 333). — Rothe Krystalle aus Chloroform. Schmelzp.: 247—248°.

3) ***3-Methyl-4,6,2',4'-Tetraaminodiphenylmethan*** s. Formel I. **4',4'-N-Dimethylderivat** $C_{16}H_{22}N_4$ = Formel II. Blättchen (aus Chloroform). Schmelzp.: 177°.

Formel I.

$H_2N\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)(NH_2)\cdot NH_2$

Formel II.

$(CH_3)_2N\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)(NH_2)\cdot NH_2$

Beim Kochen der wässerigen Lösung eventuell auf Zusatz einer Säure entsteht ein Acridinderivat (Bayer & Co., D.R.P. 133709; *C.* **1902** II, 615).

4,4',4-N-Trimethylderivat $C_{17}H_{24}N_4 = (CH_3)_2N.C_6H_3(NH_2).CH_2.C_6H_2(CH_3)(NH_2).NH.CH_3$. Blättchen (aus Toluol). Schmelzp.: 155°. Beim Kochen der wässerigen Lösung entsteht ein gelber Acridinfarbstoff (B. & Co., D.R.P. 133709; *C.* **1902** II, 615).

4',4'-Diäthylderivat $C_{18}H_{26}N_4 = (C_2H_5)_2N.C_6H_3(NH_2).CH_2.C_6H_2(CH_3)(NH_2)_2$. Körnige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht ein orangefarbener Acridinfarbstoff (B. & Co., D.R.P. 133709; *C.* **1902** II, 615).

4) ***a-Bis-o-aminobenzylhydrazin*** $(NH_2.C_6H_4.CH_2)_2N.NH_2$ s. *S. 779.*

8. 3,3'-Dimethyl-4,6,4',6'-Tetraamino-Diphenylmethan

$C_{15}H_{20}N_4 = CH_2[C_6H_2(CH_3)(NH_2)\cdot NH_2]_2$.

B. Aus Formaldehyd und m-Toluylendiamin (S. 397) in schwefelsaurer Lösung (Ullmann, Näf, *B.* **33**, 915). — Lancettförmige Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 203—204° (unter Bräunung). Sehr wenig löslich in Alkohol, Toluol und siedendem Wasser. Beim Erhitzen mit Methyl- bezw. Aethyl-Alkohol und Salzsäure unter Druck entstehen orangegelbe Acridinfarbstoffe (Act.-Ges. f. Anilinf. D.R.P. 129479; *C.* **1902** I, 739). Beim Erhitzen mit Monochloressigsäure und wässeriger Salzsäure auf

140° unter Druck entsteht ein Gemenge von gelben und orangegelben Acridinfarbstoffen (Höchster Farbw., D.R.P. 133788; *C.* **1902** II, 616). Durch Erhitzen mit β-Naphtol auf 200° entsteht 2'-Methyl-3'-Amino-Dihydronaphtacridin neben m-Toluylendiamin.

Oktomethylderivat $C_{23}H_{36}N_4$ = $CH_2[C_6H_2(CH_3)(N(CH_3)_2)_2]_2$

B. Aus Tetramethyl-2,4-Diaminotoluol (S. 399) in Acetanhydrid und Formaldehyd (MORGAN, *Soc.* **81**, 657). — Farblose Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 86°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, ausser Ligroïn, löslich in verdünnten Mineralsäuren. — **Pikrat.** Gelbe Krystalle aus Aethylacetat. Schmelzp.: 147—148°.

Dibenzylderivat $C_{29}H_{32}N_4$ = $CH_2[C_6H_2(CH_3)(NH_2)(NH.C_7H_7)]_2$

B. Aus 2-Benzylamino-4-Aminotoluol (S. 400), Formaldehyd und Schwefelsäure (BAYER & Co., D.R.P. 141297; *C.* **1903** I, 1163). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 157°.

I. *Basen $C_nH_{2n-12}N_4$ (*S. 1277—1278*).

Vor I. Benzobispyrazol $C_8H_6N_4$ = N:CH.C:CH.C—N / N—C.CH:C.CH:N.

Dioxybenzodiphenyldipyrazolon C_6H_5.N.CO.C:C(OH).C—N / N—C.C(OH):C.CO.N.C_6H_5 *s. Hptw. Bd. IV, S. 732.*

Vor I. Basen $C_9H_6N_4$.

1) ***Naphtetrazol:***

B. Durch Zufügen von Natriumnitrit zur einer gekühlten essigsauren Lösung von α-Chinolylhydrazin (MARCKWALD, MEYER, *B.* **33**, 1893). — Krystalle. Schmelzp.: 157°. Verpufft bei Berührung mit einem heissen Draht. Leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol, schwer in Wasser und Aether. Wird von $KMnO_4$ in essigsaurer Lösung quantitativ zu Tetrazol oxydirt.

2) ***Pseudoaziminochinolin*** HN<(N)(N)>C_6H_2<(CH:CH)(N—CH). **p-Tolylpseudoaziminochinolin** $C_{16}H_{12}N_4$ = C_7H_7.N<(N)(N)>C_6H_2<(CH:CH)(N—CH). *B.* Aus p-Tolylpseudoazimino-Aminobenzol (S. 981) durch Erhitzen mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure (WILLGERODT, DAUMER, *J. pr.* [2] **60**, 73). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 184°. Ziemlich löslich in Alkohol, schwer in heissem Wasser. — $C_{16}H_{12}N_4$.HCl. Gelblichweisse Nadeln. Schmelzp.: 224° (unter Zersetzung). Wird durch Wasser dissociirt. — $C_{16}H_{12}N_4$.HCl.$HgCl_2$. Weisse Nadeln aus Wasser. — $(C_{16}H_{12}N_4)_2PtCl_6H_2$. Mikroskopische helle Nädelchen. Schwer löslich in Alkohol und Wasser. — $C_{16}H_{12}N_4$.HNO_3. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 192°. Schwer löslich in Aether und Wasser. — $C_{16}H_{12}N_4$.H_2SO_4. Aus heisser alkoholischer Lösung durch conc. Schwefelsäure. Braune Nadeln. Schmelzp.: 248° (unter Zersetzung). Löslich in Alkohol. — $C_{16}H_{12}N_4$.$H_2Cr_2O_7$. Orangefarbene Nadeln. Löslich in Alkohol und heissem Wasser. Zersetzt sich am Licht. — **Acetat** $C_{16}H_{12}N_4$.$C_2H_4O_2$. Grauweisse Blättchen. Schmelzp.: 180°. Schwer löslich in Eisessig, sehr wenig in heissem Wasser.

Chlormethylat $C_{17}H_{15}N_4Cl$ = $C_{16}H_{12}N_4$.CH_3Cl. Weisse krystallinische Masse (aus kaltem Wasser). Schmelzp.: ca. 225°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser (W., D.).

Jodmethylat $C_{17}H_{15}N_4J$ = $C_{16}H_{12}N_4$.CH_3J. Goldgelbe Nadeln aus Wasser. Schmelzpunkt: 268°. Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser (W., D.).

Methyldichromat $C_{34}H_{30}N_8$.Cr_2O_7 = $[C_{16}H_{12}N_4(CH_3)]_2Cr_2O_7$. Aus dem Jodmethylat (s. o.) und $K_2Cr_2O_7$ (W., D.). Orangefarbene Nädelchen. Löslich in Alkohol.

Bromäthylat $C_{18}H_{17}N_4Br$ = $C_{16}H_{12}N_4$.C_2H_5Br. Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: gegen 203°. Sehr wenig löslich in heissem Wasser (W., D.).

Jodäthylat $C_{18}H_{17}N_4J$ = $C_{16}H_{12}N_4$.C_2H_5J. Goldglänzende Blättchen aus Wasser. Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser (W., D.).

1. *Basen $C_{10}H_8N_4$ (*S. 1277*).

3) ***Methylnaphtetrazol:*** *B.* Durch Zufügen von Natriumnitrit zu einer essigsauren α-Lepidylhydrazin-Lösung (S. 814) (MARCKWALD, CHAIN, *B.* **33**, 1897). — Krystalle. Schmelzp.: 207°. Leicht löslich in heisser verdünnter Essigsäure und Alkohol, sehr wenig in heissem Wasser.

2. *Basen $C_{11}H_{10}N_4$ (*S. 1278*).

2) ***Base*** $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}NH.CH.N:CH\\N{=}C.CH:N\end{matrix}$ oder $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}N{=}C\quad N{=}CH\\NH.CH.CH:N\end{matrix}$.

Dioxyderivat, Dihydrotolualloxazin $C_{11}H_{10}O_2N_4 = CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}NH.CH.NH.CO\\N{=}C{-}CO.NH\end{matrix}$ oder $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}N{=}C{-}NH.CO\\NH.CH.CO.NH\end{matrix}$. *B.* Durch Einwirkung von H_2PtCl_6 auf Tetrahydrotolualloxazin (S. 943) in salzsaurer Lösung (KÜHLING, *B.* **32**, 1652). — Aus hellgelben Nädelchen bestehendes Pulver. Schmilzt oberhalb 300° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Aceton, Benzol und Mineralsäuren. Leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe und grünlichblauer Fluorescenz. Die gelbliche wässerige Lösung fluorescirt bläulich. Wird von Salpetersäure zu Tolualloxazin (S. 626) oxydirt.

3) ***3-Methyl-4-Phenylbipyrazol*** $\begin{matrix}N.NH.C.NH.N\\CH_3.\ddot{C}{-\!-}\ddot{C}{-\!-}\ddot{C}.C_6H_5\end{matrix}$ (zur Bezifferung vgl. S. 918).

3-Methyl-1,4-Diphenylbipyrazol $C_{17}H_{14}N_4 = \begin{matrix}N.N(C_6H_5).C.NH.N\\CH_3.\ddot{C}{-\!-\!-}\ddot{C}{-\!-}\ddot{C}.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen von 3-Methyl-1-Phenyl-4-Benzoyl-5-Chlorpyrazol (S. 359) mit 50%igem wässerigen Hydrazinhydrat auf 180—200°; Ausbeute fast quantitativ (MICHAELIS, BENDER, *B.* **36**, 527). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 232°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser. Löslich in Natronlauge und conc. Salzsäure. — $Ag.C_{17}H_{13}N_4$. Flockiger Niederschlag.

3-Methyl-1-Phenyl-4-Bromphenylbipyrazol $C_{17}H_{13}N_4Br = (CH_3)(C_6H_5)(C_6H_4Br)C_4HN_4$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf 3-Methyl-1,4-Diphenylbipyrazol (s. o.) in Eisessig) (M., B., *B.* **36**, 528). — Krystalle aus Eisessig.

3-Methyl-1-Phenyl-4-Nitrophenylbipyrazol $C_{17}H_{13}O_2N_5 = (CH_3)(C_6H_5)(NO_2.C_6H_4)C_4HN_4$. *B.* Durch Lösen von 3-Methyl-1,4-Diphenylbipyrazol (s. o.) in rauchender Salpetersäure (M., B., *B.* **36**, 528). — Gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmilzt oberhalb 300°.

3-Methyl-1,4-Diphenylbipyrazol-2-Jodmethylat $C_{18}H_{17}N_4J = (CH_3)(C_6H_5)_2C_4HN_4.CH_3J$. Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: 221° (M., B., *B.* **36**, 528).

3,6-Dimethyl-1,4-Diphenylbipyrazol $C_{18}H_{16}N_4 = \begin{matrix}N.N(C_6H_5).C.N(CH_3).N\\H_3C.\ddot{C}{-\!-\!-}\ddot{C}{-\!-\!-}\ddot{C}.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 3-Methyl-1,4-Diphenylbipyrazol (s. o.), Natriumäthylat und CH_3J in Alkohol (M., B., *B.* **36**, 528). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 168°. Löslich in Salzsäure.

3,6-Dimethyl-1,4-Diphenylbipyrazoljodmethylat $C_{19}H_{19}N_4J = (CH_3)_2(C_6H_5)_2C_4N_4.CH_3J$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 205° (M., B., *B.* **36**, 529).

3-Methyl-1,4-Diphenyl-6-Acetylbipyrazol $C_{19}H_{16}ON_4 = (CH_3)(C_6H_5)_2(CH_3.CO)C_4N_4$. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 174° (MICHAELIS, BENDER, *B.* **36**, 527).

3-Methyl-1,4-Diphenyl-6-Benzoylbipyrazol $C_{24}H_{18}ON_4 = (CH_3)(C_6H_5)_2(C_6H_5.CO)C_4N_4$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 166° (M., B., *B.* **36**, 528).

3. *Basen $C_{12}H_{12}N_4$ (*S. 1278*).

1,3-Diamino-Hydrophenazin (Formel I bezw. desmotrope Formen). **Leukoisophenosafraniniumchlorid** $C_{18}H_{17}N_4Cl$ = Formel II. — Zinndoppelsalz. *B.* Durch Reduction von symm. Phenylpikryl-o-Phenylendiamin (S. 364) mit überschüssiger $SnCl_2$-Lösung (KEHRMANN, KRAMER, *B.* **33**, 3077). Canarien-

Formel I.

Formel II.

gelbe Krystalle. Oxydirt sich leicht. Versetzt man die wässerige Lösung mit etwas Soda, Ammoniak oder Anilin und erhitzt zum Sieden, so entsteht Aposafranin (S. 833—834).

Triaminophenoxazin $C_{12}H_{12}ON_4$ =
B. Durch Reduction von Trinitrophenoxazin mit $SnCl_2$ + HCl (Kehrmann, Saager, *B.* **36**, 483). — Chlorhydrat. Nadelbüschel oder warzenförmige Kryställchen.

4. *Basen $C_{13}H_{14}N_4$ (*S. 1278*).

Furfural-Bis-3-Methylpyrazol $C_{13}H_{14}ON_4$ = $C_4H_3O.CH[C_3HN_2(CH_3)]_2$.

4-Furfural-Bis-3-Methyl-1-Phenylpyrazolon(5) $C_{25}H_{22}O_3N_4$ = $C_4H_3O.CH[C_3HON_2(CH_3)(C_6H_5)]_2$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von 4-Furfural-3-Methyl-1-Phenylpyrazolon(5) (S. 607) mit 3-Methyl-1-Phenylpyrazolon(5) (S. 323) in Alkohol (Tambor, *B.* **33**, 871). — Bräunliche Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 172—173°. Conc. Schwefelsäure färbt die Krystalle blau und giebt eine grüne, später grüngelbe Lösung. Geht durch Kochen mit Furfurol in 4-Furfural-3-Methyl-1-Phenylpyrazolon(5) über.

5. *Basen $C_{14}H_{16}N_4$ (*S. 1278*).

2) ***4,4'-Dihydrazinostilben*** $H_2N.NH.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.NH.NH_2$. **4,4'-Dihydrazinostilbendisulfonsäure(2,2')** $C_{14}H_{16}O_6N_4S_2$ = $[NH_2.NH.C_6H_3(SO_3H).CH:]_2$. *B.* Aus diazotirter Diaminostilbendisulfonsäure (S. 667) durch Reduction mit $SnCl_2$ + HCl (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 46821; *Frdl.* II, 479). — Fast unlöslich in Wasser. Vereinigt sich mit Aldehyden und Ketonen zu gelben, braunen oder rothen Farbstoffen, die Wolle und ungebeizte Baumwolle direct färben.

6. Bis-p-aminophenyl-Tetrahydroglyoxalin $C_{15}H_{18}N_4$ = $\begin{matrix}CH_2.NH\\CH_2.NH\end{matrix}>C(C_6H_4.NH_2)_2$.

Tetramethylderivat *s.* „**Aethylenauramin**", *Hptw. Bd. IV, S. 1174.*

K. *Basen $C_nH_{2n-14}N_4$ (*S. 1278—1289*).

Theorie der Bildung der Safranine: Hardin, *B.* **33**, 1212. Zur Constitution der Safraninsalze vgl.: Fischer, Hepp, *B.* **30**, 396; Jaubert, *Bl.* [3] **23**, 178; Kehrmann, Wolff, *B.* **33**, 1543.

Durch Condensation einseitig alkylirter Safranine mit Aldehyden und Ketonen und darauf folgende oder gleichzeitige Oxydation entstehen blaue bis graue Farbstoffe (Höchster Farbw., D.R.P. 94238, 94855; *C.* **1898** I, 357, 544). Beim Erhitzen von Safraninen mit p-Phenylendiamin und dessen Homologen auf 150—200° entstehen blauschwarze indulinartige Farbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle direct anfärben (Bayer & Co., D.R.P. 50467; *Frdl.* II, 212). Ueber Azofarbstoffe aus diazotirten Safraninen vgl.: Beyer & Kegel, D.R.P. 38310; *Frdl.* I, 541; Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 61692, 85690; *Frdl.* III, 794; **IV**, 806; Cassella & Co., D.R.P. 78875, 85932, 95668; *Frdl.* **IV**, 803, 804, 805; Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 83312; *Frdl.* **IV**, 805; Dahl & Co., D.R.P. 91721; *Frdl.* **IV**, 807; H. F., D.R.P. 92015; *Frdl.* **IV**, 808; D.R.P. 99574; *C.* **1899** I, 158; D.R.P. 104906; *C.* **1899** II, 1036; D.R.P. 105433; *C.* **1900** I, 379; D.R.P. 108497; *C.* **1900** I, 1183; Michel, D.R.P. 88547; *Frdl.* **IV**, 817; Kalle & Co., D.R.P. 89590; *Frdl.* **IV**, 817; D.R.P. 128618; *C.* **1902** I, 609; Bayer & Co., D.R.P. 95483; *C.* **1898** I, 814.

1. *Verbindungen $C_{10}H_6O_2N_4$ (*S. 1278*).

Alloxazin $C_{10}H_6O_2N_4$ = $C_6H_4<\begin{matrix}N:C.NH.CO\\N:C.CO.NH\end{matrix}$ *und sein* **N,N-Dimethylderivat** *s. Hptw. Bd. IV, S. 944.*

2. *Basen $C_{11}H_8N_4$ (*S. 1278*).

2) ***Base:***

Dioxyderivat, Toluallozazin $C_{11}H_8O_2N_4$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 946 und Spl. Bd. IV S. 626.*

Methyltoluallozazin *s. Hptw. Bd. IV, S. 616.*

3. *Basen $C_{12}H_{10}N_4$ (*S. 1279—1285*).

1) *Derivate des ***2,3-Diaminophenazin*** (S. 1279—1281). *Ueber 2,3-Diaminophenazin selbst vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1281 sub Nr. 2 und Spl. dazu. Im Hptw. sub Nr. 2 auch einige Derivate.*

2-o-Aminoanilino-3-Aminophenazin $C_{18}H_{15}N_5$ (oder $C_{18}H_{13}N_5$?). *B.* Man oxydirt 1,5-Bis-o-Aminophenylamino-2,4-Diaminobenzol (S. 911—912) in Form des salzsauren Salzes mit $FeCl_3$ oder H_2O_2 (NIETZKI, SLABOSZEWICZ, *B.* **34**, 3730). — Braunes Krystallpulver. Beim Kochen der Lösung des Chlorhydrates entsteht Phenofluorindin (S. 971). — $C_{18}H_{15}N_5.2HCl$. Ziegelrothe Nadeln.

S. 1279, Z. 15 v. o. die Structurformel muss lauten: $H_2N.C_6H_4.N:C_6H_3<^{N}_{N(C_6H_5)}>C_6H_4$.

***2-Anilinoaposafranin, „Indulin $C_{24}H_{18}N_4$", Anhydro-2-Anilino-3-Amino-N-Phenylphenazoniumhydroxyd** $C_{24}H_{18}N_4$ = (*S. 1279, Z. 22 v. u.*). *B.* Durch Erwärmen von diazotirtem Anilinophenosafranin (S. 988) mit Alkohol (O. FISCHER, HEPP, *B.* **33**, 1503). Isolirung aus der Indulinschmelze (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1279, Z. 21—19 v. u.): Höchster Farbw., D.R.P. 54657; *Frdl.* III, 313. — Bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure entstehen Aposafranin (S. 833—834) und Anilin (O. F., H.). Beim Erhitzen des Chlorids mit salzsaurem o-Aminodiphenylamin (S. 362) und viel Benzoësäure auf 260° entstehen Diphenylhomofluorindin (Hptw. Bd. IV, S. 1301) (KEHRMANN, BÜRGIN, *B.* **29**, 1820) und Isodiphenylfluorindin (Hptw. Bd. IV, S. 1301, Z. 15 v. u.) (K., DUBET, *B.* **31**, 2442).

Anhydro-2-Anilino-3-Amino-6-Chlor-N-Phenylphenazoniumhydroxyd $C_{24}H_{17}N_4Cl$ = *B.* Durch Zufügen von Ammoniak zur siedenden alkoholischen Lösung des Chlorhydrats (s. u.) (K., GUGGENHEIM, *B.* **34**, 1219). — Schwarze Tafeln. Lösung in siedendem Alkohol braunroth. — **Chlorhydrat, 2-Anilino-3-Amino-6-Chlor-N-Phenylphenazoniumchlorid** $C_{24}H_{18}N_4Cl_2$. *B.* Das Eisenchloriddoppelsalz entsteht bei der Einwirkung von $FeCl_3$ auf 2-Amino-5-Chlordiphenylamin-Chlorhydrat (S. 362) in gesättigter alkoholischer Lösung (K., G., *B.* **34**, 1218). Grünlich-metallglänzende Nadeln (aus Alkohol + Salzsäure). Ziemlich löslich in Alkohol oder siedendem Wasser mit blutrother Farbe. Lösung in conc. Schwefelsäure bräunlichroth, auf Zusatz von wenig Wasser rothviolett.

2) ***2,3-Diaminophenazin*** bezw. desmotrope Formen (*S. 1281*). *Vgl. auch oben sub Nr. 1.*

S. 1281, Z. 11 v. o. statt: „358" lies: „353".

3) ***3,6-Diaminophenazin*** (*S. 1281—1285*). **3-Amino-6-Dimethylamino-2-Chlorphenazin** $C_{14}H_{13}N_4Cl$ = *B.* Siehe das Nitrat. — Brauner Niederschlag. In Aether mit gelber Farbe löslich. — **Nitrat** $C_{14}H_{13}N_4Cl.HNO_3$. *B.* Durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf 4-Chlor-m-Phenylendiamin (S. 369) in alkoholischer Lösung und Aussalzen des Farbstoffes mit $NaNO_3$ (P. COHN, FISCHER, *M.* **21**, 277). Krystalle (aus Alkohol). Leicht lö-

lich in Wasser und Alkohol, löslich in conc. Schwefelsäure und Salzsäure mit Blaufärbung, die durch Zusatz von Wasser in Violett umschlägt.

*Phenosafranin $C_{18}H_{16}ON_4$ = (*S. 1282*). Ueber den Farbenwechsel der schwefelsauren und salzsauren Lösung bei wechselndem Wassergehalt vgl.: Vaubel, *J. pr.* [2] **62**, 142. Geht durch Behandeln mit Formaldehyd und Bisulfit in saurer Lösung in einen Farbstoff über, der keine basischen Eigenschaften mehr besitzt (Prud'homme, D.R.P. 105862; *C.* **1900** I, 493). — *Chlorid $C_{18}H_{15}N_4Cl$. μ_∞ bei 25° = 96,0 (Hantzsch, Osswald, *B.* **33**, 315).

*Dimethylphenosafraniniumchlorid $C_{20}H_{19}N_4Cl$ = (*S. 1283, Z. 5 v. o.*). Durch Erhitzen mit aromatischen Diaminen in indifferenten Lösungsmitteln entstehen blaue basische Farbstoffe (Höchster Farbw., D.R.P. 86071; *Frdl.* **IV**, 407). Condensation mit Aldehyden und nachfolgende Oxydation: H. F., D.R.P. 94288, 94855; *Frdl.* **IV**, 410—412.

Tetramethylphenosafraniniumchlorid s. *Hptw. Bd. IV, S. 1299, Z. 16 v. o.*

S. 1284, Z. 11 v. u. In der Structurformel lies: „C_6H_5" statt: „C_6H_6".

***Indazin, Anhydro-3-Dimethylamino-6-Anilino-N-Phenylphenazoniumhydroxyd** $C_{26}H_{22}N_4$ = (*S. 1285*). {*B.* .... 1′,3′-Diphenyl-m-Phenylendiamin (O. Fischer, Hepp, *A.* **262**, 263}; Durand, Huguenin & Co., D.R.P. 47549; *Frdl.* **II**, 181).

5) ***1,3-Diaminophenazin*** - Formel I. **1,3-Diamino-N-Phenylphenazoniumchlorid, Isophenosafraniniumchlorid** $C_{18}H_{15}N_4Cl$ = Formel II. *B.* Durch Reduction von N Phenyl-Dinitrodihydrophenazin (S. 666) mit $SnCl_2$, Alkohol und Salzsäure und Oxydation der so entstehenden Leukoverbindung mit Luft in essigsaurer Lösung (Kehrmann, Kramer, *B.* **32**, 2609). Durch Reduction von 12 g symm. Phenylpikryl-o-Phenylendiamin (S. 864) in 100 ccm Alkohol mit der berechneten Menge Zinnchlorür in Gegenwart von 100 ccm 20%iger Salzsäure (Ke., Kr., *B* **33**, 3075). — Grünschwarze, stahlglänzende Nädelchen (aus Wasser + verdünnter Salzsäure). Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit bläulichgrüner Farbe. Die durch NaOH abgeschiedene freie Farbe löst sich in Aether gelbroth. Geht durch Kochen mit verdünnter Schweflsäure in Isosafraninon (S. 885) über. — $(C_{18}H_{15}N_4Cl)_2PtCl_4$. Graugrüner krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser. — Entsprechendes Nitrat $C_{18}H_{15}N_4.NO_3$. Grünschwarze Nädelchen. Schwer löslich in Wasser. — Entsprechendes Dichromat $(C_{18}H_{15}N_4)_2Cr_2O_7$. Dunkelolivgrüne Flocken.

Formel I.

Formel II.

Acetylisophenosafraniniumchlorid $C_{20}H_{17}ON_4Cl = C_6H_4<\overset{N}{\underset{N}{}}>C_6H_2(NH_2)(NH.CO.CH_3)$ (am N: Cl, C_6H_5). *B.* Man kocht das Zinndoppelsalz des Leukoisophenosafranins (S. 950) mit der fünffachen Menge Acetanhydrid und oxydirt die alkoholisch-salzsaure Lösung des Products mit $FeCl_3$ (Ke., Kr., *B.* **33**, 3077). — Violettbraune bronceglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit malvenrother Farbe. Aetznatron fällt die freie Base in dunklen Flocken, die in Aether und Benzol mit dunkelrother Farbe leicht löslich sind. — $(C_{20}H_{17}ON_4Cl)_2PtCl_4$. Krystallinischer dunkelrother Niederschlag.

Diacetylisophenosafraniniumchlorid $C_{22}H_{19}O_2N_4Cl = C_6H_4<\overset{N}{\underset{N}{}}>C_6H_2(NH.CO.CH_3)_2$? (am N: Cl, C_6H_5). *B.* Durch Erwärmen der Monoacetylverbindung (s. o.) mit Acetanhydrid + Natriumacetat (Ke., Kr., *B.* **33**, 3078). — Bronceglänzende Nädelchen. Leicht löslich in Wasser mit bräunlich-blutrother Farbe. — $(C_{22}H_{19}O_2N_4Cl)_2PtCl_4$. Leicht löslich in heissem Wasser.

Diaminophenoxazim, Anhydro-Triaminophenoxazoniumhydroxyd $C_{12}H_{10}ON_4$ = **Triaminophenazoxoniumhydroxyd** $C_{12}H_{12}O_2N_4$ = $(NH_2)C_6H_3<{}^{N}_{O(OH)}>C_6H_2(NH_2)_2$. *B.* Durch Oxydation einer wässerigen Triaminophenoxazinchlorhydrat-Lösung (S. 951) mit $FeCl_3$ (KEHRMANN, SAAGER, *B.* **36**, 483). — Chlorid $C_{12}H_{11}ON_4Cl$. Grünschwarzes Krystallpulver (aus Wasser + etwas Salzsäure). Lösung in Wasser fuchsinroth; Lösung in conc. Schwefelsäure orangegelb, auf Zusatz von wenig Wasser dichroïtisch (olivengrün-fuchsinroth) mit rother Fluorescenz, beim Neutralisiren fuchsinroth. — Dichromat $(C_{12}H_{11}ON_4)_2Cr_2O_7$. Braunvioletter flockiger Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser.

Anilino-Bisacetaminophenazoxoniumanhydrid $C_{22}H_{18}O_3N_4$ = *B.* Durch Einwirkung von Anilin auf Bisacetaminophenazoxoniumbromid (S. 837) in wenig Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (K., STAMPA, *A.* **322**, 27). — Dunkelrothe, schwach messingglänzende Nadeln (aus Alkohol + Benzol). Schmelzp.: 273°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in englischer Schwefelsäure mit rein blauer Farbe.

Diaminophenthiazim $C_{12}H_{10}N_4S$ = Formel I. **Diamino-Anilinophenazthioniumchlorid** $C_{18}H_{15}N_4ClS$ = Formel II. *B.* Aus Anilino-Bisacetaminophenazthioniumchlorid (s. u.) durch längeres Kochen der mit Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung (KEHRMANN, SCHILD, *A.* **322**, 61). — Metallgrüne Körnchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit kornblumenblauer Farbe. Färbt tannirte Baumwolle seifenecht in indigblauen Tönen an.

Formel I. Formel II.

Anilino-Bisacetaminophenazthioniumanhydrid $C_{22}H_{18}O_2N_4S$ = *B.* Aus der wässerigen Lösung des Chlorids (s. u.) durch Fällen mit Ammoncarbonat (K., SCH., *A.* **322**, 60). — Dunkelrothbraune messingglänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 220–225°. Englische Schwefelsäure löst dunkelgrün, auf Zusatz von Wasser wird die Lösung blau. — Chlorid $C_{22}H_{19}O_2N_4SCl$ = $(CH_3.CO.NH)_2C_6H_2<{}^{N}_{S(Cl)}>C_6H_3.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Anilinchlorhydrat auf das Eisenchloriddoppelsalz des Bisacetaminophenazthioniumchlorids oder durch Oxydation einer 2–3 Mol. Anilinchlorhydrat enthaltenden alkoholischen Lösung des 4,6-Bisacetamino-2-Thiodiphenylamins (Spl. Bd. II, S. 477) mittels überschüssigen Eisenchlorids (K., SCH., *A.* **322**, 60). Metallglänzende körnige Krystalle (aus Alkohol + Benzol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit indigblauer Farbe.

4. *Basen $C_{13}H_{12}N_4$ (*S. 1285–1288*).

1) ***2-Methyl-3,6-Diaminophenazin*** (*S. 1285–1286*). *Das im Hptw. Bd. IV, S. 1286, Z. 6 v. o. aufgeführte* **Dimethylderivat** *ist kein Derivat vorstehender Base.*

2-Methyl-3-Amino-6-Dimethylaminophenazin, Toluylenroth *s. Hptw. Bd. IV, S. 608 u. Spl. Bd. IV, S. 402.*

2-Methyl-3-Amino-6-Dimethylamino-N-Methylphenazoniumhydroxyd, Mesomethyltoluylenroth $C_{16}H_{20}ON_4$ = [Strukturformel: $(CH_3)_2N$, CH_3, NH_2, CH_3 OH]

B. Das salzsaure Salz entsteht fast quantitativ bei der Einwirkung von Methylchlorid auf Toluylenroth-Base (vgl. S. 954) (Farbwerk Griesheim, D.R.P. 101487; *C.* **1899** I, 1090). Aus 2-Amino-4-Dimethylaminotoluol (S. 398—399) durch Erwärmen mit Nitrosodimethylanilin in essigsaurer Lösung oder gemeinsame Oxydation mit p-Aminodimethylanilin (S. 379) (Höchster Farbw., D.R.P. 69188; *Frdl.* III, 397). — $(C_{16}H_{19}N_4Cl)_2 + ZnCl_2$. Grüne Nadeln (aus verdünnter Salzsäure). Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist grün und geht beim Verdünnen mit Wasser durch blau nach roth.

1a) ***1-Methyl-3,6-Diaminophenazin:*** s. Formel I. **Dimethylderivat:** Formel II, *s. Hptw. Bd. IV, S. 1286, Z. 6 v. o.*

Formel I. [Strukturformel: CH_3, H_2N, NH_2] Formel II. [Strukturformel: CH_3, H_2N, $N(CH_3)_2$]

1-Methyl-3-Amino-6-Dimethylamino-N-m-Tolylphenazoniumnitrat $C_{22}H_{23}O_3N_5$ = $(NH_2)(CH_3)C_6H_2<^{N}_{N}>C_6H_3.N(CH_3)_2$ ($CH_3.C_6H_4$ NO_3). *B.* Aus Nitrosodimethylanilin und m-Toluidin in Alkohol (Hardin, *B.* **33**, 1215). — Grünlichbraune Nädelchen.

2) ****Amino-Phenyl-Dihydrophentriazin*** [Strukturformel: HN—N, $C_6H_5.CH.N$, NH_2] (*S. 1286, Z. 13 v. u.*).

***N-Phenylderivat, Amino-Diphenyl-Dihydrophentriazin** $C_{19}H_{16}N_4$ = $C_6H_5.N.N$ / $C_6H_5.HC.N$ $>C_6H_3.NH_2$ (*S. 1286*). *B.* [.... Chrysoidin .... Benzaldehyd .... (Nölting, Wegelin, ...]; Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 76491; *Frdl.* **IV**, 80). — Verwendung für Azofarbstoffe: A.-G. f. A.-F., D.R.P. 79425; *Frdl.* **IV**, 707.

Ueber analoge Einwirkungsproducte aromatischer Aldehyde auf Kuppelungsproducte von Tetrazobiphenyl mit aromatischen m-Diaminen vgl.: A.-G. f. A.-F., D.R.P. 78006; *Frdl.* **IV**, 81.

4) ****p-Aminobenzenyl-1,2,4-Triaminobenzol, 2-p-Aminophenyl-5-Aminobenzimidazol, m-Amino-μ-p-Aminophenylbenzimidazol*** [Strukturformel: H_2N, NH, $N:C.C_6H_4.NH_2$] (*S. 1287—1288*). *B.* Durch Reduction von p-Nitrobenzoësäure-o,p-Dinitranilid (Spl. Bd. II, S. 775) mit $SnCl_2$ + HCl (Kym, *B.* **32**, 2180). Beim Erhitzen von 1-p-Aminobenzoylamino-2,4-Diaminobenzol (S. 776) im Vacuum auf 250° (Höchster Farbw., D.R.P. 70862; *Frdl.* **III**, 84). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol), die bei 150° Krystallflüssigkeit verlieren, dann wieder fest werden und bei 235—236° schmelzen. Verharzt beim Uebergiessen mit kaltem Wasser. Löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser und Aether. Die Lösungen erscheinen im auffallenden Lichte violett (K.). Mit $NaNO_2$ + HCl entsteht eine Tetrazoverbindung, die mit Phenolen, Naphtolen u. s. w. Farbstoffe liefert (vgl. auch: H. F., D.R.P. 70983; *Frdl.* **III**, 716). — Die Salze sind in Wasser sehr leicht löslich.

5) ***m-Aminobenzenyl-1,2,4-Triaminobenzol, 2-m-Aminophenyl-5-Aminobenzimidazol*** [Strukturformel: H_2N, NH, $N:C.C_6H_4(NH_2)^3$]. *B.* Durch Erhitzen von m,o',p'-Triaminobenzanilid (S. 776) (Höchster Farbw., D.R.P. 68237; *Frdl.* **III**, 711). — Schmilzt oberhalb 250°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aceton. Verwendung bei der Darstellung von Disazofarbstoffen: H. F., D.R.P. 68237; *Frdl.* **III**, 711. — Sulfat und Chlorhydrat sind in Wasser sehr leicht löslich.

1-m-Aminobenzyl-2-m-Aminophenyl-5- oder 6-Amino-Benzimidazol, Triamino-Benzaldehydin $C_{20}H_{19}N_5 = NH_2.C_6H_3{<}{N.CH_2.C_6H_4.NH_2^{(3)} \atop N}{>}C.C_6H_4.NH_2^{(3)}$. *B.* Man erhitzt 1-m-Nitrobenzyl-2-m-Nitrophenyl-5 oder 6-Nitrobenzimidazol (S. 674) erst 1 Stunde mit alkoholischem Schwefelammonium im Wasserbade und reducirt den beim Abdestilliren des Alkohols bleibenden Rückstand mit Zinnchlorür und Salzsäure weiter (PINNOW, WISKOTT, *B.* **32**, 909). — $C_{20}H_{19}N_5.4HCl$. Nadeln. Natriumacetat fällt aus der Lösung das Acetat $C_{20}H_{19}N_5.CH_3.CO_2H$.

Triacetylderivat $C_{26}H_{25}O_3N_5 = C_{20}H_{16}N_5(CO.CH_3)_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 178—179° (P., W., *B.* **32**, 910).

6) ***2-o-Hydrazinophenyl-Benzimidazol*** $C_6H_4{<}{NH \atop N}{>}C.C_6H_4.NH.NH_2$ (o). *B.* Man führt 9,04 g 2-o-Aminophenylbenzimidazol (S. 839) mittels 100 g Salzsäure (D: 1,2) und 2,98 g Natriumnitrit (gelöst in 20 g Wasser) in die Diazoverbindung über und versetzt mit einer Lösung von 50 g Zinnchlorür in 60 ccm Salzsäure (MIKLASZEWSKI, v. NIEMENTOWSKI, *B* **34**, 2965). — Rhombische Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 182° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Aether, löslich in Säuren und Alkalien. — $C_{13}H_{12}N_4.2HCl$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 248°. — $C_{13}H_{12}N_4.2HNO_3$. Dunkelbraune Prismen. Schmelzp.: 136° (unter Zersetzung).

Brenztraubensäurederivat $C_{16}H_{14}O_2N_4 = C_6H_4{<}{NH \atop N}{>}C.C_6H_4.NH.N:C(CH_3).CO_2H$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich von 120—180°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sonst schwer löslich (M., v. N., *B.* **34**, 2968).

Benzaldehydderivat $C_{20}H_{16}N_4 = N_2C_{13}H_9(NH.N:CH.C_6H_5)$. Undeutlich krystallinisch. Schmelzp.: 180° (unter Zersetzung). Schwer löslich (M., v. N., *B.* **34**, 2967).

Acetophenonderivat $C_{21}H_{18}N_4 = N_2C_{13}H_9[NH.N:C(CH_3)(C_6H_5)]$. Hellgelbe Säulen. Erweicht bei 102°, schmilzt gegen 135°. Schwer löslich (M., v. N., *B.* **34**, 2970).

7) ***2-m-Hydrazinophenyl-Benzimidazol*** $C_6H_4{<}{NH \atop N}{>}C.C_6H_4.NH.NH_2$ (m). *B.* Analog der o-Verbindung (s. o.) (MIKLASZEWSKI, v. NIEMENTOWSKI, *B.* **34**, 2966). — Gelbe Krystalle, die an der Luft braun werden. Schmilzt bei 245° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei ca. 258° klar wird. Ziemlich schwer löslich in organischen Mitteln. — $C_{13}H_{12}N_4.2HCl$. Schmelzp.: 256—257°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. — $C_{13}H_{12}N_4.2HNO_3$. Strohgelbe Krystalle. Schmelzp.: 145° (unter Zersetzung).

Brenztraubensäurederivat $C_{16}H_{14}O_2N_4 = N_2C_{13}H_9[NH.N:C(CH_3).CO_2H]$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Erweicht bei 184°, schmilzt unter Aufschäumen bei 195°. Löslich in Alkohol und Eisessig (M., v. N., *B.* **34**, 2969).

Benzaldehydderivat $C_{20}H_{16}N_4 = N_2C_{13}H_9(NH.N:CH.C_6H_5)$. Eigelbe Krystalle. Erweicht gegen 170°, schäumt gegen 200°, fliesst klar gegen 270°. Schwer löslich (M., v. N., *B.* **34**, 2968).

Acetophenonderivat $C_{21}H_{18}N_4 = N_2C_{13}H_9[NH.N:C(CH_3).C_6H_5]$. Hellgelb. Schäumt gegen 180° auf, fliesst klar gegen 250°. Löslich in Alkohol und Eisessig, sonst sehr wenig löslich (M., v. N., *B.* **34**, 2970).

8) ***2-p-Hydrazinophenyl-Benzimidazol*** $C_6H_4{<}{NH \atop N}{>}C.C_6H_4.NH.NH_2$. *B.* Analog der o-Verbindung (s. o.) (MIKLASZEWSKI, v. NIEMENTOWSKI, *B.* **34**, 2967). — Gelbe Warzen aus Alkohol. Schmelzp.: 305° (unter Zersetzung). Ziemlich schwer löslich. — $C_{13}H_{12}N_4.2HCl$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 190—191°.

Brenztraubensäurederivat $C_{16}H_{14}O_2N_4 = N_2C_{13}H_9[NH.N:C(CH_3).CO_2H]$. Gelbe Nadeln. Erweicht bei 193°, schmilzt bei 220° unter Zersetzung. Leicht löslich in Eisessig, sonst sehr wenig löslich (M., v. N., *B.* **34**, 2969).

Benzaldehydderivat $C_{20}H_{16}N_4 = N_2C_{13}H_9[NH.N:CH.C_6H_5]$. Gelb. Undeutlich krystallinisch. Erweicht bei 100°, zersetzt sich bei 120°. Ziemlich schwer löslich in organischen Mitteln (M., v. N., *B.* **34**, 2968).

Acetophenonderivat $C_{21}H_{18}N_4 = N_2C_{13}H_9[NH.N:C(CH_3).C_6H_5]$. Gelb. Schäumt gegen 148° auf, fliesst klar gegen 260°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sonst sehr wenig löslich (M., v. N., *B.* **34**, 2971).

Homoterephtalendiazoximdiäthenyl $C_{12}H_{10}O_2N_4$ = $CH_3.C<^{O.N}_{N-}>C.C_6H_4.CH_3.C<^{N.O}_{N-}>C.CH_3$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1844, Z. 17 v. u.*

5. *Basen $C_{14}H_{14}N_4$ (*S. 1288*).

2) ***1,2-Dimethyl-3,6-Diamino-Phenazin:*** Formel I (*S. 1288, Z. 11 v. o.*). **1,2-Dimethyl-3-Amino-6-Dimethylaminophenazin** $C_{16}H_{18}N_4$ = Formel II. *B.* Durch Einwirkung von p-Nitrosodimethylanilinchlorhydrat auf 3,5-Diaminoxylol(1,2) (S. 417) in alkoholischer Lösung (NÖLTING, THESMAR, *B.* 35, 648). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 265° (unter Zersetzung). Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich. Färbt Tannin und Seide in reinen carminrothen Tönen.

Formel I. Formel II.

3) ****Dibenzenylhydrazidin*** (*S. 1288*). **Bis-p-nitrobenzenylhydrazidin** $NO_2.C_6H_4.C(NH_2):N.N:C(NH_2).C_6H_4.NO_2$ *s. Spl. Bd. II, S. 775.*

6) ****Tetramethyldichinoxaline*** $C_6H_2\left[\begin{matrix}N.C.CH_3\\N.C.CH_3\end{matrix}\right]_2$ (*S. 1288*). *S. auch Hptw. Bd. IV, S. 1243, Z. 18—20 v. o.*

7) ***1,4-Dimethyl-3,6-Diaminophenazin:*** **1,4-Dimethyl-3-Amino-6-Dimethylaminophenazin** $C_{16}H_{18}N_4$ = $(CH_3)_2N.C_6H_3<^N_N>C_6H(CH_3)_2.NH_2$. Hellgelbe Nadeln vom Schmelzp.: 215—216°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser (NÖLTING, THESMAR, *B.* 35, 648). Färbt Tannin und Seide intensiv violett.

1,4-Dimethyl-3-Amino-6-Dimethylamino-N-p-Xylyl-Phenazoniumnitrat $C_{24}H_{27}O_3N_5$ = Formel III. *B.* Aus Nitrosodimethylanilin und p-Xylidin (Spl. Bd. II, S. 315) (HARDIN, *B.* 33, 1216). — Grünlichbraune Nadeln.

Formel III. Formel IV.

8) ***1,3-Dimethyl-2,7-Diamino-Phenazin:*** Formel IV. **1,3-Dimethyl-2-Amino-7-Dimethylamino-Phenazin** $C_{16}H_{18}N_4$ = $(CH_3)_2N.C_6H_3<^N_N>C_6H(CH_3)_2.NH_2$. *B.* Aus Nitrosodimethylanilin und 2,6-Diamino-m-Xylol (S. 413) (NÖLTING, THESMAR, *B.* 35, 648). — Braunrothe Nadeln. Schmelzp.: 241—242°. Leicht löslich in Alkohol mit grüner Fluorescenz, schwer in Aether, unlöslich in Wasser. Färbt tannirte Baumwolle und Seide lebhaft violettroth.

9) ***Dimethyl-Diamino-Phenazin.*** **Tolusafranin** $C_{21}H_{20}N_4$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1299 und Spl. Bd. IV, S. 970.*

10) ***Amino-Methyl-Phenyl-Dihydro-Phentriazin*** = Formel V. **N-Phenylderivat, Amino-Methyl-Diphenyl-Dihydro-Phentriazin** $C_{20}H_{18}N_4$ = Formel VI. *B.* Durch Condensation von 3-Methyl-2,4-Diamino-

Formel V. Formel VI.

azobenzol in Methylalkohol mit Benzaldehyd (PRRUCCHETTI, *Ch. Z.* **26**, 28). — Schmelzp.: 200° (unter Zersetzung). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, sehr wenig löslich in Toluol. Giebt beim Sulfuriren keine süssschmeckenden Producte.

6. *Basen $C_{15}H_{16}N_4$ (*S. 1288—1289*).

2) *Derivate des ***4-Benzyliden-Bis-3-methylpyrazols*** $C_6H_5.CH\left[-\overset{\displaystyle HC\diagup NH \diagdown N}{C \qquad\qquad C.CH_3}\right]_2$ (*S. 1288, Z. 19 v. u. bis S. 1289, Z. 9 v. o.*). **4-p-Oxy-m-methoxybenzyliden-Bis-3-methyl-1-phenylpyrazolon(5)** $C_{28}H_{26}O_4N_4 = (HO)(CH_3.O)C_6H_3.CH[C_3HON_2(CH_3)(C_6H_5)]_2$. *B.* Durch 10 Minuten langes Erhitzen von (2 Mol.) 1-Phenyl-3-Methylpyrazolon(5) (S. 323) mit (1 Mol.) Vanillin (Spl. Bd. III, S. 72) auf 140°, neben 1-Phenyl-3-Methyl-4-p-Oxy-m-methoxybenzalpyrazolon(5) (S. 637) (TAMBOR, *B.* **33**, 868). Durch Schmelzen des letzteren mit 1-Phenyl-3-Methylpyrazolon(5) (T.). — Gelbliche Nadeln. Schmelzpunkt: 209°. Schwer löslich in Alkohol. Lösung in conc. Schwefelsäure orangeroth. Liefert beim Erhitzen mit Vanillin auf 140° 1-Phenyl-3-Methyl-4-p-Oxy-m-methoxybenzalpyrazolon(5).

m,p-Methylendioxybenzyliden-Bis-3-methyl-1-phenylpyrazolon(5) $C_{28}H_{24}O_4N_4 = CH_2:O_2:C_6H_3.CH[C_3HON_2(CH_3)(C_6H_5)]_2$. *B.* Durch 5 Minuten langes Erhitzen von 2 Mol.-Gew. 1-Phenyl-3-Methylyrazolon(5) (S. 323) mit 1 Mol.-Gew. Piperonal (Spl. Bd. III, S. 75) auf 120° (T., *B.* **33**, 870). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 143° (unter Gasentwickelung). Lösung in conc. Schwefelsäure röthlichgelb.

3) ***4-Benzyliden-Bis-4-methylpyrazol*** $C_6H_5.CH\left[-\overset{\displaystyle HC \diagup N \diagdown N}{(H_3C)C \qquad CH}\right]_2$. **4-Benzyliden-Bis-4-methyl-1-phenylpyrazolon(5)** $C_{27}H_{24}O_2N_4 = C_6H_5.CH\left[\overset{\displaystyle OC \frown N.C_6H_5 \frown N}{(CH_3)C—CH}\right]_2$. *B.* Durch Erwärmen von 1-Phenyl-4-Methylpyrazolon(5) (S. 333) mit Benzaldehyd und alkoholischer Salzsäure (FICHTER, ENZENAUER, UELLENBERG, *B.* **33**, 499). — Undeutlich krystallinisches Pulver aus Alkohol. Schmelzp.: 216—225° (unter Zersetzung).

Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-14}N_4$.

I. Säuren $C_{18}H_{14}O_8N_4$.

1) ***1, 2, 3, 4-Benzodipyrazintetraessigsäure*** $\begin{matrix} HO_2C.CH_2.C:N \\ HO_2C.CH_2.C:N \end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix} N:C.CH_2.CO_2H \\ N:C.CH_2.CO_2H \end{matrix}$. **Tetraäthylester** $C_{26}H_{30}O_8N_4 = C_{18}H_{10}N_4O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. schwefelsaurem 1,2,3,4-Tetraaminobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1242) und 2 Mol.-Gew. Ketipinsäureester (Spl. Bd. I, S. 414), gelöst in Alkohol, in Gegenwart von Natriumacetat bei 50—60° (THOMAS-MAMERT, STRIEBEL, *Bl.* [3] **25**, 723). — Braungelbe Nadeln. Schmelzp.: 128°. Löslich in heissem Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Aether.

2) ***1, 2, 4, 5-Benzodipyrazintetraessigsäure*** $\begin{matrix} HO_2C.CH_2.C:N \\ HO_2C.CH_2.C:N \end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix} N:C.CH_2.CO_2H \\ N:C.CH_2.CO_2H \end{matrix}$. **Tetraäthylester** $C_{26}H_{30}O_8N_4 = C_{18}H_{10}N_4O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. salzsaurem 1,2,4,5-Tetraaminobenzol (Hptw. Bd. VI, S. 1243) und 1 Mol.-Gew. Ketipinsäureester (Spl. Bd. I, S. 414), gelöst in Alkohol, in Gegenwart von Natriumacetat bei Wasserbadtemperatur (THOMAS-MAMERT, STRIEBEL, *Bl.* [3] **25**, 724). — Orangefarbene Blättchen. Schmelzp.: 148°. Löslich in Alkohol. Giebt mit conc. Schwefelsäure eine prachtvoll blaue Färbung, die auf Wasserzusatz zuerst in Roth, dann in Gelb übergeht.

2. Toludipyrazintetraessigsäure $C_{19}H_{16}O_8N_4 = H_3C\cdot C_6H\begin{cases} N:C.CH_2.CO_2H \\ N:C.CH_2.CO_2H \\ N:C.CH_2.CO_2H \\ N:C.CH_2.CO_2H \end{cases}$.

Tetraäthylester $C_{27}H_{32}O_8N_4 = C_{19}H_{12}N_4O_8(C_2H_5)_4$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. schwefelsaurem 2,3,4,5-Tetraaminotoluol (Hptw. Bd. IV, S. 1245) und 2 Mol.-Gew. Ketipinsäureester (Spl. Bd. I, S. 414), gelöst in Alkohol, in Gegenwart von Natriumacetat (THOMAS-MAMERT, STRIEBEL, *Bl.* [3] **25**, 724). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 153°. Löst sich in conc. Schwefelsäure zu einer orangefarbenen Flüssigkeit.

L. *Basen $C_nH_{2n-16}N_4$ (*S. 1289—1291*).

1. *Basen $C_{14}H_{12}N_4$ (*S. 1289—1290*).

2) **Diphenylisodihydrotetrazin, 3,6-Diphenyl-Isodihydrotetrazin*

$C_6H_5.C<^{N.NH}_{NH.N}>C.C_6H_5$ (*S. 1290, Z. 3 v. o.*). **1,3,4,6-Tetraphenyl-Isodihydrotetrazin**

$C_{26}H_{20}N_4 = \begin{matrix} C_6H_5.C:N.N.C_6H_5 \\ C_6H_5.N.N:C.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei der Einwirkung von Natriummethylat auf Benzol-azo-Phenylnitromethan (Hptw. Bd. IV, S. 1385); daneben entsteht Benzoësäure, Benzoësäuremethylester, Benzanilid, Formazylbenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1260) und eine bei ca. 109° schmelzende Base (BAMBERGER, GROB, *B.* **34**, 523). Entsteht auch bei der Einwirkung von Jod auf Natrium-Benzaldehydphenylhydrazon (vgl. S. 480—481), sowie durch Oxydation von Dehydrobenzalphenylhydrazon (S. 481) (B., G.). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 203—204°. Leicht löslich in Chloroform, Ligroïn und Aceton, sehr wenig in Alkohol. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist gelb und wird auf Zusatz von Bichromat dunkelviolett. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht Benzonitril (Spl. Bd. II, S. 759) und Anilin.

α-Dinitroderivat, 1,4-Bis-p-nitrophenyl-3,6-Diphenyl-Isodihydrotetrazin $C_{26}H_{18}O_4N_6 = \begin{matrix} C_6H_5.C:N.N.C_6H_4.NO_2 \\ NO_2.C_6H_4.N.N:C.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei der Einwirkung von Natriummethylat auf Phenylnitroformaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon (S. 485) (B., G., *B.* **34**, 582). Aus Phenylnitrosoformaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon (S. 484) und Isoamylnitrit, neben anderen Producten (B., PEMSEL, *B.* **36**, 356). — Rothe Nadeln aus Xylol. Schmilzt bei 300° noch nicht. Schwer löslich in Xylol und Aceton.

β-Dinitroderivat $C_{26}H_{18}O_4N_6$. *B.* Man löst 1 g Tetraphenyl-Isodihydrotetrazin (s. o.) in 35—40 ccm Eisessig und giebt zu der heissen Flüssigkeit 1,5 g einer Mischung von 1 Thl. conc. Salpetersäure und 3 Thln. Eisessig (B., G., *B.* **34**, 581). — Braunrothe Nadeln aus Xylol. Schmelzp.: 310° (bei raschem Erhitzen). Schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Amylalkohol und Aceton.

3,6-Bis-p-methoxyphenyl-1,4-Diphenyl-Isodihydrotetrazin $C_{28}H_{24}O_2N_4 = CH_3.O.C_6H_4.C<^{N.N.C_6H_5}_{C_6H_5.N.N}>C.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Bei der Einwirkung von Natriummethylat auf p-Methoxyphenylnitroformaldehyd-Methylphenylhydrazon (S. 494) (BAMBERGER, PEMSEL, *B.* **36**, 371). — Orangerothe Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 173,5—174,5°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig, schwer in Alkohol und Ligroïn. In conc. Schwefelsäure gelb löslich.

3) ***Glyoxalosotetrazon*** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1307; Berichtigung dazu im Spl. Bd. IV, S. 977.*

1a. Basen $C_{15}H_{14}N_4$.

1) ***Base*** $CH_3.CH_2.C<^{N:N-C_6H_4}_{N.NH.C_6H_4}$. C[illegible]cloformazylmethylketon

$CH_3.CO.C<^{N:N-C_6H_4}_{N.NH.C_6H_4}$ *s. Hptw. Bd. II S. 1230.*

2) ***Methylglyoxalosotetrazon*** *s. [illegible]ptw. Bd. IV, S. 1307.*

2. *Basen $C_{16}H_{16}N_4$ (*S. 1290—1291*).

3) **Di-p-tolyl-Dihydrotetrazin* $CH_3.C_6H_4.C<^{N——N}_{NH.NH}>C.C_6H_4.CH_3$ (*S. 1290*).

***Di-p-Tolylbiazoxol** (*S. 1290, Z. 7 v. u.*). *Der Artikel ist hier zu streichen; vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1034, Z. 1—6 v. o. und Berichtigung dazu im Spl. Bd. IV, S. 694.*

5) *Base $\begin{matrix}CH_3OC_6H_4:N.NH\\CH_3OC_6H_4:N.NH\end{matrix}$ (S. 1291). *Tetraphenyltetrazocarbazon [illegible] $C_{28}H_{26}N_4$ = $\begin{matrix}CH_3OC_6H_4:N.NC_6H_5\\CH_3OC_6H_4:N.NC_6H_5\end{matrix}$ (S. 1292). Zur Constitution vgl.: [illegible] A. 256, 235. — Bei der Einwirkung von [illegible] Eisessig oder [illegible] Alkohol entsteht eine Verbindung $C_{28}H_{24}N_4$ vom Schmelzp.: 114—115° [illegible] Farbw. Am. 21, 54.

6) *Diacetyloseotetrazon s. Hptw. Bd. IV, S. 1291—1292.

II. *Basen $C_nH_{2n-22}N_4$ (S. 1292—1295).

1. *2-o-Aminophenylbenzimidazolazimid $C_{13}H_9N_5$ = $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N:C\\N.N:N\end{matrix}\!>\!C_6H_4$ (S. 1292, Z. 2 v. o.). B. Durch Einwirkung von $NaNO_2$ auf salzsaures Aethenyl-2-o-Aminophenylbenzimidazol (S. 250; v. Niementowski, B. 32, 1477.

2. *Basen $C_{14}H_{10}N_4$ (S. 1292—1293).

3) *Fluoflavin: (S. 1292—1293). Löslich in alkoholischer Natronlauge Hinsberg, A. 319, 267). — *$C_{14}H_{10}N_4.2HCl$. Entsteht beim Erwärmen der fein vertheilten Base mit conc. Salzsäure. Ist im festen Zustande gelb gefärbt. Schwer löslich in conc., leichter in alkoholischer Salzsäure. Wird durch Wasser zerlegt.

S. 1293, Z. 1 v. o. statt: „chinazolin" lies: „chinoxalin".

*Phenyl-Fluoflavylsulfon $C_{20}H_{14}O_2N_4S$ = $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N:C.NH\\N:C.NH\end{matrix}\!>\!C_6H_3.SO_2.C_6H_5$ (S. 1293). Wird durch $K_2Cr_2O_7$ und Eisessig zum Sulfonderivate des Chinoxalophenazins (vgl. unten) oxydirt (H., A. 319, 271).

S. 1293, Z. 13 v. o. statt: „Ausschütteln" lies: „Umschütteln".

*Chinoxalophenazin $C_{14}H_8N_4$ = (S. 1293). Löslich in conc. Schwefelsäure mit braungelber Farbe (Hinsberg, A. 319, 269). Beim Kochen mit Alkohol und Anilin entsteht eine Anilinoverbindung.

6) *3,6-Diphenyltetrazin $C_6H_5.C\!<\!\begin{matrix}N:N\\N.N\end{matrix}\!>\!C.C_6H_5$ (S. 1293).

p,p'-Dinitroderivat $C_{14}H_8O_4N_6$ = $NO_2.C_6H_4.C\!<\!\begin{matrix}N:N\\N.N\end{matrix}\!>\!C.C_6H_4.NO_2$. B. Bei der Oxydation von Di-p-nitrophenyldihydrotetrazin (Hptw. Bd. IV, S. 1289, Z. 2 v. u.) (Pinner, Gradenwitz, A. 298, 53). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 218°. Leicht löslich in Anilin, unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton.

7) Diindazol $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C—\!—\!—C\\N.NH\quad HN.N\end{matrix}\!>\!C_6H_4$. Pentabromdiindazol $C_{14}H_5N_4Br_5$ = $C_6HBr_3\!<\!\begin{matrix}C—\!—\!—C\\N.NH\quad HN.N\end{matrix}\!>\!C_6H_2Br_2$ (?) B. Durch Einwirkung von HBr auf Indazoltriazolen, neben anderen Producten (Bamberger, B. 32, 1790). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 200—200,5°. Ziemlich löslich in heissem Ligroïn, leicht in verdünnter Natronlauge.

3. *Basen $C_{15}H_{12}N_4$ (S. 1293—1294).

S. 1294, Z. 9 v. o. statt: „328" lies: „318".

4) Methylendibenzimidazol $CH_2\!<\!\left\{\!—C_6H_3\!<\!\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}\!>\!CH\right\}_2$. B. Durch $2^1/_2$-stdg. Kochen von 3,4,3',4'-Tetraaminodiphenylmethan (S. 947) mit 4 Thln. conc. Ameisensäure (J. Meyer, Rohmer, B. 33, 259). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: ca. 212°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. Sehr hygroskopisch. Löslich in Säuren und Alkalien. — $C_{15}H_{12}N_4.H_2PtCl_6 + H_2O$. Krystalle aus Salzsäure. — $C_{15}H_{12}N_4.2HNO_3$. Nadeln (aus verdünnter Salpetersäure). Zersetzt sich bei 280°.

Inhaltsverzeichniss der einundsechzigsten Lieferung,

entsprechend Bd. IV. S. 1235—[illegible] des Hauptwerkes.

☛ **Berücksichtigung der Litteratur für den IV. Ergänzungsband.**
Schlusstermin für die vollständige Berücksichtigung der Litteratur: **1. Juli 1903.**
Eine weitere Berücksichtigung der Litteratur während des Druckes findet nicht statt.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

ERGÄNZUNGSBÄNDE

ZUR DRITTEN AUFLAGE DES

HANDBUCHS

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

F. BEILSTEIN.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT,

REDIGIRT VON

PAUL JACOBSON.

ZWEIUNDSECHZIGSTE LIEFERUNG

(ERGÄNZUNGSBAND IV, LIEFERUNG 16).

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

COMMISSIONSVERLAG VON LEOPOLD VOSS IN HAMBURG.

1906.

Verzeichniss der vorkommenden Abkürzungen.

1. Abkürzungen der Litteratur-Quellen.

A. = LIEBIG's Annalen der Chemie.
A. ch. = Annales de chimie et de physique.
Am. = American chemical Journal.
Am. Soc = Journal of the american chem. Society.
A. Pth. = Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie.
Ar. = Archiv der Pharmacie.
B. = Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
B. Ph. P. = Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie.
Bl. = Bulletin de la société chimique de Paris.
C. = Chemisches Centralblatt.
C. r. = Comptes rendus de l'Académie des sciences.
Ch. I. = Chemische Industrie.
Ch. Z. = Chemiker Zeitung.
Chem. N. = Chemical News.
D. = DINGLER's polytechnisches Journal.
D.R.P. = Patentschrift des Deutschen Reiches.
El. Ch. Z. = Elektrochemische Zeitschrift.
Fr. = (FRESENIUS') Zeitschrift für analytische Chemie.
Frdl. = FRIEDLAENDER'S Fortschritte der Theerfarbenfabrikation (Berlin, Springer).
G. = Gazzetta chimica italiana.
H. = (HOPPE-SEYLER's) Zeitschrift für physiologische Chemie.
J. = Jahresbericht der Chemie.
J. pr. = Journal für praktische Chemie.
J. Th. = Jahresbericht der Thierchemie
L. V. St. = Landwirthschaftliche Versuchsstationen.
M. = Monatshefte für Chemie.
P. C. H. = Pharmaceutische Centralhalle.
P. Ch. S. = Proceedings of the chemical Society.
Ph. Ch. = Zeitschrift für physikalische Chemie.
R. = Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
R. A. L. = Atti della reale Accademia dei Lincei (Rendiconti).
Soc. = Journal of the chemical society of London.
W. = WIEDEMANN's Annalen der Physik.
Z. = Zeitschrift für Chemie.
Z. a. Ch. = Zeitschrift für anorganische Chemie.
Z. Ang. = Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. B. = Zeitschrift für Biologie.
Z. El. Ch. = Zeitschrift für Elektrochemie.
Z. Kr. = Zeitschrift für Krystallographie.
Ж. = Journal der russischen chemischen Gesellschaft.

2. Fernere Abkürzungen.

a. = unsymmetrisch.
B. = Bildung.
conc. = concentrirt.
corr. = corrigirt.
D. = Dichte.
D^{16} = Dichte bei 16°.
D^{16}_{4} = Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser v. 4°.
Darst. = Darstellung.
Hptw. = Hauptwerk (3. Aufl. v. BEILSTEIN's Handb. der organ. Chemie).
i. D. = im Dampf.
K = Elektrolytische Dissociationsconstante.
Kp = Siedepunkt.
Kp_{740} = Siedepunkt unter einem Drucke von 740 mm.
n (in Verbindung mit Namen) = normal.
n (in Verbindung mit Zahlen) = Brechungscoëfficient.
%= Procent.
%*ig* = procentig.
rac. = racemisch.
s. = symmetrisch.
s. o. = siehe oben.
s. u. = siehe unten.
Schmelzp. = Schmelzpunkt.
Spl. = Supplement (Ergänzungsband).
V. = Vorkommen.
v. = benachbart.
verd. = verdünnt.
m = meta.
o = ortho.
p = para.

Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk

(BEILSTEIN's Handbuch der organischen Chemie. III. Auflage.)

1. Ein „*Stern*" * vor dem Namen der Verbindung (im Ergänzungsband) bedeutet, dass die Verbindung schon im Hauptwerk an der entsprechenden Stelle beschrieben ist.

2. Die in *Klammern gesetzten, cursiv gedruckten Zahlen* hinter den mit * bezeichneten Verbindungen im Ergänzungsbande geben die Seite an, auf welcher die gleiche Verbindung im entsprechenden Bande des Hauptwerks zu finden ist.

3. Findet man im Texte eine *geschweifte Klammer:* {...}, so bedeutet dies, dass die an die Klammer sich unmittelbar anschliessenden Angaben nur Ergänzungen zu denjenigen Sätzen des Hauptwerkes sind, welche durch die innerhalb der Klammer aufgeführten Stichworte bezeichnet sind.

4. In den *Seitenüberschriften* findet man in fetter Cursivschrift innerhalb geschweifter Klammern diejenigen Seiten des Hauptwerkes angegeben, zu welchen die auf der betreffenden Seite des Ergänzungsbandes befindlichen Ergänzungen gehören

5. *Berichtigungen zum Hauptwerk* sind in Cursiv-Schrift gesetzt.

4. *Basen $C_{16}H_{14}N_4$ (*S. 1294—1296*).

5) ***Aethylendibenzimidazol*** $C_2H_4\left(C<{NH \atop N}>C_6H_4\right)_2$. *B.* Aus Bernsteinsäureanhydrid (Spl. Bd. I, S. 284) und o-Phenylendiamin bei 180° (WALTHER, PULAWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 257). — Amorphe Substanz. Schmelzp.: über 310°. Unlöslich. — Die Salze sind gegen Wasser beständig. — $C_{16}H_{14}N_4.2HCl$. Blättchen aus Wasser. — $C_{16}H_{14}N_4.H_2PtCl_6$. — Pikrat $C_{16}H_{14}N_4.2C_6H_3N_3O_7$.

4a. Methylen-Bis-2-methylbenzimidazol $C_{17}H_{16}N_4 + H_2O$ =

$CH_2<\left\{-C_6H_3<{N= \atop NH}>C.CH_3\right\}_2 + H_2O$. *B.* Durch $^3/_4$-stdg. Kochen von 1 Thl. 3,4,3',4'-Tetraaminodiphenylmethan (S. 947) mit 3 Thln. Eisessig (J. MEYER, ROHMER, *B.* 33, 258). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Erweicht bei 155° unter Abgabe von Wasser, erstarrt dann wieder und schmilzt bei 285°. Sehr leicht löslich in Alkohol und verdünnten Säuren, fast unlöslich in Wasser, Benzol, Aether und Aceton. — $C_{17}H_{16}N_4.H_2PtCl_6 + H_2O$. Nadeln aus Salzsäure. — $C_{17}H_{16}N_4.2HNO_3$. Nadeln. Zersetzungspunkt: 220°.

5a. Basen $C_{19}H_{20}N_4$.

1) ***Methylen-Bis-2-äthylbenzimidazol*** $CH_2\left[\cdot C_6H_3<{N \atop NH}>C.C_2H_5\right]_2$. *B.* Durch Kochen von 3,4,3',4'-Tetraaminodiphenylmethan (S. 947) mit Propionsäure (Spl. Bd. I, S. 150) (J. MEYER, ROHMER, *B.* 33, 260). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 263—264°. Leicht löslich in Alkohol und verdünnten Säuren, kaum löslich in heisser Natronlauge, unlöslich in Wasser, Aceton, Aether und Benzol. — Platinsalz. Hellgelbe prismatische Krystalle. Unlöslich in Wasser. — Nitrat. Nadeln aus Wasser. Zersetzungspunkt: 212°.

2) ***2,4,4',4''-Tetraamino-Triphenylmethan*** $[H_2N\cdot C_6H_4\cdot]_2CH\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot NH_2$.

Hexamethylderivat, Hexamethyltetraamino-Triphenylmethan $C_{25}H_{32}N_4$ = $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Condensation von p,p'-Tetramethyldiaminobenzhydrol (Spl. Bd. II, S. 658) und m-Aminodimethylanilin (S. 370) in salzsaurer Lösung (BAYER & Co., D.R.P. 82268; *Frdl.* **IV**, 205). Entsteht auch bei der Reduction von Nitrohexamethylleukanilin (S. 853) mit Zinkstaub + HCl (B. & Co., D.R.P. 82570; *Frdl.* **IV**, 205). — Nädelchen aus Toluol. Schmelzp.: 190—191°. Liefert bei der Diazotirung in nahezu conc. Schwefelsäure neben o-Oxyhexamethyltriaminotriphenylmethan in einer Ausbeute von 30—35 % Hexamethyltriamino-Phenylfluoren (S. 876) (HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] **25**, 752). Das Acetylderivat giebt bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd einen blauen Farbstoff.

3) ***2,5,4',4''-Tetraamino-Triphenylmethan*** $[H_2N\cdot C_6H_4\cdot]_2CH\cdot C_6H_3(NH_2)_2$.

Hexamethylderivat, p-Aminodimethylanilin-p,p'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan $C_{25}H_{32}N_4$ = $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH.C_6H_3(NH_2)[N(CH_3)_2]$. *B.* Durch Reduction von p-Nitrosodimethylanilin-Tetramethyldiaminodiphenylmethan (S. 854) mit $SnCl_2$ + HCl (MÖHLAU, KLOPFER, *B.* **32**, 2156). — Prismen aus Aether. Schmelzp.: 171°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.

6a. Tetraamino-Ditolylphenylmethan $C_{21}H_{24}N_4$ = $C_6H_5.CH[C_6H_2(CH_3)(NH_2)_2]_2$.

B. Aus Benzaldehyd, m-Toluylendiamin (S. 397) und einem Salz des letzteren (OEHLER, D.R.P. 43714, 43720; *Frdl.* II. 104, 106). Durch 8-stdg. Erwärmen von Monobenzyliden-m-Toluylendiamin (S. 402) mit salzsaurem m-Toluylendiamin in Alkohol (R. MEYER, GROSS, *B.* **32**, 2357). — *Darst.* Man giebt zur auf 60° abgekühlten alkoholischen Lösung von 9,8 g salzsaurem und 6,1 g freiem m-Toluylendiamin 5,3 g Benzaldehyd und erwärmt 8 Stunden (R. M., G.). — Rhombische Tafeln aus $CHCl_3$. Schmelzp.: 280—281°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$

und Aceton, schwer in Ligroïn, leichter in Alkoholen, Aether und Essigester. Das Chlorhydrat geht beim Erhitzen durch NH_3-Abspaltung in Tolubenzoflavin (S. 878) über. Giebt beim Erhitzen mit p-Toluidin und p-Toluidinchlorhydrat einen Acridinfarbstoff, der zur Gruppe der Monoaminoacridine gehört (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 125697; *C.* 1901 II, 1241). — $C_{21}H_{24}N_4 \cdot 4HCl + 2H_2O$. Tafeln (aus HCl-haltigem Methyl- oder Aethyl-Alkohol) (R. M., G.).

p-Nitrophenyl-Tetraaminoditolylmethan $C_{21}H_{23}O_2N_5 = O_2N.C_6H_4.CH[C_6H_2(CH_3)(NH_2)_2]_2$. *B.* Aus p-Nitrobenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 10) und m-Toluylendiamin (S. 397) (Ullmann, Gschwind, *C.* 1903 I, 853). — Schmelzp.: 265°. Leicht löslich in Eisessig, Anilin und Nitrobenzol, unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-20}N_4$.

Säure $C_{18}H_{12}O_6N_4$ = [CO<(CH_2—C:N)(HO$_2$C.CH.C:N)>]$C_6H(CH_3)$<(N:C.CH$_2$)(N:C.CH.CO$_2$H)>CO.

Diäthylester $C_{22}H_{20}O_6N_4 = C_{18}H_{10}N_4O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einwirkung von Natriumäthylat in alkoholischer Lösung auf Toludipyrazintetraessigsäureäthylester (S. 959) und Ansäuern der wässerigen Lösung des gebildeten Salzes mit verdünnter Schwefelsäure (Thomas-Mamert, Striebel, *Bl* [3] 25, 725). — Gelbes Krystallpulver. Zersetzt sich bei 220°, ohne zu schmelzen. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

N. *Basen $C_nH_{2n-20}N_4$ (*S. 1295—1298*).

1. *Basen $C_{14}H_8N_4$ (*S. 1295*).

2) ***Base*** $C_{10}H_6$<(N:C.N═CH)(N:C.CH:N). **Dioxyderivat** $C_{10}H_6$<(N:C—N—C.OH)(N.C.C(OH):N) = $C_{10}H_6$<(N:C.NH.CO)(N:C.CO.NH) *s.* **Naphtalloxazin,** *Hptw. Bd. IV, S. 1020.*

2. *Basen $C_{15}H_{10}N_4$ (*S. 1295—1296*).

2) ***Base*** C_6H_4<(N:C.NH.N)(N:C——C.C$_6$H$_5$). **N-Phenylderivat, Phenylenazin des 1,3-Diphenyl-4-Ketopyrazolons(5)** $C_{21}H_{14}N_4$ = C_6H_4<(N:C.N(C$_6$H$_5$).N)(N:C——C.C$_6$H$_5$). *B.* Durch längeres Kochen des aus Diphenylpyrazolindion und o-Phenylendiamin erhaltenen primären Reactionsproducts $C_{21}H_{16}ON_4$ (s. u.) mit Eisessig (Sachs, Becherescu, *B.* 36, 1136). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 231°. Löslich in conc. Schwefelsäure mit blutrother Farbe.

Verbindung $C_{21}H_{16}ON_4$. *B.* Man giesst eine Lösung von o-Phenylendiaminchlorhydrat in wässerigem Natriumacetat zu einer alkoholischen Lösung des Diphenylpyrazolindions (S. 603) (S., B., *B.* 36, 1135). — Zinnoberrothe Krystalle aus Aceton. Schmelzp.: 240—241°. Löslich in conc. Schwefelsäure mit kornblumenblauer Farbe. Liefert durch Kochen mit Eisessig das Azin $C_{21}H_{14}N_4$ (s. o.).

3. *Basen $C_{16}H_{12}N_4$ (*S. 1296—1298*).

Im Hauptwerk sind unter dieser Nummer Derivate verschiedener stellungsisomerer Diamino-α,β-Naphtophenazine aufgeführt, ohne dass ersichtlich ist, welche Derivate bezüglich der Stellung der NH_2-Gruppen zusammengehören. Auf den folgenden Seiten des Supplements erfolgt die Anordnung auf Grund der Stellung der Aminogruppen unter Hinweis auf die zugehörigen Artikel des Hauptwerkes. Bezüglich der Bezifferung der entsprechenden Naphtophenazoniumverbindungen vgl. S. 703—704.

1) ***2,3-Diamino-Naphtophenazin*** (Formel I, S. 963 oben) bezw. desmotrope Formen. **2-Amino-3-Dimethylamino-N-Phenylnaphtophenazoniumchlorid** $C_{24}H_{21}N_4Cl$ = Formel II, S. 963 oben. *B.* Durch Einwirkung von Dimethylamin auf die alkoholische Lösung des 2-Amino-N-Phenylnaphtophenazoniumchlorids (S. 855) bezw. des $SnCl_2$-Doppelsalzes des letzteren (Kehrmann, Valencien, *B.* 33, 407). — $(C_{24}H_{21}N_4Cl)_2PtCl_4$. Dunkelbraunes krystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser. — **Entsprechendes Nitrat**

Formel I. Formel II.

$C_{24}H_{21}N_4 \cdot NO_3$. Metallgrüne Nadeln aus Alkohol. Die fuchsinrothe Lösung in Wasser oder Alkohol färbt sich auf Zusatz von Mineralsäuren violettblau. — Dichromat $(C_{24}H_{21}N_4)_2Cr_2O_7$. Dunkelviolettbraunes Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser.

2-Amino-3-Dimethylamino-N-Phenyl-Isonaphtophenazoniumhydroxyd $C_{24}H_{22}ON_4$ = *B.* Durch Einwirkung der Luft auf die alkoholische, mit wässeriger Dimethylaminlösung versetzte Suspension des 2-Amino-N-Phenylisonaphtophenazoniumchlorid-Zinndoppelsalzes (vgl. S. 856) (K., LEVY, *B.* **31**, 3102). — Chlorid. Leicht löslich in Wasser. Liefert beim Schmelzen mit o-Phenylendiamin und Benzoësäure ein violettrothes Fluorindin. — $(C_{24}H_{21}N_4Cl)_2PtCl_4$. Blauschwarze Nädelchen. Sehr wenig löslich in Wasser. — Nitrat $C_{24}H_{21}N_4.NO_3$ + H_2O. Grünglänzende Nadeln aus Wasser. In Wasser und Alkohol mit fuchsinrother Farbe leicht löslich. Mineralsäuren färben die Lösung blau. — Bichromat $(C_{24}H_{21}N_4)_2Cr_2O_7$. Braunschwarzer flockiger Niederschlag. Schwer löslich.

Anhydro-2-Amino-3-Anilino-N-Phenylnaphtophenazoniumhydroxyd $C_{28}H_{20}N_4$ = *B.* Durch Einwirkung von Soda auf die wässerig-alkoholische Lösung des Chlorids (s. u.) (K., VALENCIEN, *B.* **33**, 408). — Rothbraune, grünmetallisch glänzende Krystalle. — Chlorid, 2-Amino-3-Anilino-Phenylnaphtophenazoniumchlorid $C_{28}H_{21}N_4Cl$ = $C_{10}H_6<^{N}_{N(C_6H_5)(Cl)}>C_6H_2(NH_2)(NH.C_6H_5)$. *B.* Durch Einwirkung von Anilin auf die alkoholische Lösung des 2-Amino-Phenylnaphtophenazoniumchlorids (K., V., *B.* **33**, 408). Grünglänzende Krystalle (aus 90%igem Alkohol). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol mit fuchsinrother Farbe. Lösung in conc. Schwefelsäure grünlichblau, nach Zusatz von Wasser ultramarinblau, dann violettroth.

2-Amino-3-Anilino-N-Phenyl-Isonaphtophenazoniumhydroxyd $C_{28}H_{22}ON_4$ = *B.* Durch Einwirkung der Luft auf das mit Anilin verriebene Zinndoppelsalz des 2-Amino-Phenylisonaphtophenazoniumchlorids (K., L., *B.* **31**, 3103). — Chlorid $C_{28}H_{21}N_4Cl$. Bronceglänzende Kryställchen. Ziemlich löslich in siedendem verdünnten Alkohol mit violettrother Farbe. Die grünlichbraune Lösung in englischer Schwefelsäure wird auf Wasserzusatz blauviolett, dann rothviolett.

2) ***2,6-Diamino-Naphtophenazin*** Formel III, unten, bezw. desmotrope Formen. **2,6-Diamino-N-Aethyl-Naphtophenazoniumchlorid** Formel IV, unten, *und sein*

Formel III. Formel IV.

Acetylderivat s. Hptw. Bd. IV, S. 1296, Z. 6—15 v. o.

2,6-Diamino-N-Phenylnaphtophenazoniumchlorid, 2-Amino-Rosindulinchlorid $C_{22}H_{17}N_4Cl$ = *B.* Durch Erwärmen von 2-Nitrorosindulin mit Zinnchlorür und conc. Salzsäure in Alkohol (KEHRMANN, RADEMACHER, FEDER, *B.* **31**, 3079). — Dunkelviolette,

kupferglänzende Nädelchen (aus sehr verdünnter Salzsäure). Leicht löslich in Wasser mit blauvioletter, in Alkohol mit blauer Farbe. Die grüne Lösung in englischer Schwefelsäure wird auf Wasserzusatz gelbstichig roth, beim Zufügen von sehr viel Wasser sowie beim Neutralisiren violett. — $(C_{22}H_{17}N_4Cl)_2PtCl_4$. Dunkelblaues Krystallpulver.

Die freie Base bildet einen violettblauen krystallinischen Niederschlag. Löslich in Wasser. Geht an der Luft rasch in das Carbonat über.

3,9-Diamino-N-Phenyl-Isonaphtophenazoniumchlorid $C_{22}H_{17}N_4Cl + H_2O$ = *B.* Durch Lösen des 3-Amino-9-Acetamino-Phenylisonaphtophenazoniumchlorids (s. u.) in kalter conc. Schwefelsäure, neben dem Salz des 3-Amino-9-Oxy-phenylisonaphtophenazoniums (K., Aebi, *B.* **32**, 934). — — Grünblaue, stahlglänzende Nadeln. Leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol mit grünblauer Farbe. Lösung in englischer Schwefelsäure grün, nach Wasserzusatz fuchsinroth. Geht durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in das Sulfat des 9-Oxy-3-Amino-Phenylisonaphtophenazoniums über. — Zweisäuriges Chlorid. Dunkelviolette Krystallköner. In Wasser mit grünblauer Farbe unter Verwandlung in das einsäurige Salz löslich. — $(C_{22}H_{17}N_4Cl)_2PtCl_4$. Stahlglänzendes, fast schwarzes Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser.

2,6-Diamino-N-p-Aminophenyl-Naphtophenazoniumchlorid, 2,6,13-Triamino-Phenylnaphtophenazoniumchlorid $C_{22}H_{18}N_5Cl$ = *B.* Durch Erwärmen von 6,13-Diamino-2-Nitro-Phenylnaphtophenazoniumchlorid, suspendirt in Alkohol, mit $SnCl_2$ und rauchender Salzsäure (K., R., F., *B.* **31**, 3086). — Schwarzviolette glänzende Nadeln. In Wasser und Alkohol mit blauvioletter Farbe löslich.

Freie Base. Violettblaue Nädelchen. Leicht löslich in Wasser. Zieht begierig CO_2 an. Wenig Salzsäure färbt die violetten Lösungen der einsäurigen Salze hellroth. Schwefelsäuremonohydrat löst mit violetter, englische Schwefelsäure mit malachitgrüner, 50%ige Schwefelsäure mit grüner Farbe. Letztere Lösung färbt sich beim Zufügen von Wasser hellroth, beim Neutralisiren blauviolett.

Anhydro-2-Acetamino-6-Amino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumhydroxyd $C_{24}H_{18}ON_4$ = Rothbraune, krystallinische Flocken (Kehrmann, Rademacher, Feder, *B.* **31**, 3080). — Chlorid $C_{24}H_{19}ON_4Cl$. *B.* Durch 12 stdg. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 2-Aminorosindulinchlorid (S. 963—964) bei gewöhnlicher Temperatur. Braune Nädelchen. In Wasser und Alkohol mit fuchsinrother Farbe leicht löslich. Die alkoholische Lösung fluorescirt feuerroth. Die grüne Lösung in englischer Schwefelsäure färbt sich auf Wasserzusatz roth.

3-Amino-9-Acetamino-N-Phenyl-Isonaphtophenazoniumchlorid $C_{24}H_{19}ON_4Cl + H_2O$ = *B.* Durch Einwirkung von Luft auf die alkoholische, mit NH_3 gesättigte Lösung des 9-Acetamino-Phenylisonaphtophenazoniumchlorids (vgl. S. 862, 867) (K., Aebi, *B.* **32**, 934). — Rothviolette, metallglänzende Nädelchen (aus Wasser + verdünnter Salzsäure). In Wasser und Alkohol mit rothvioletter Farbe löslich. Letztere Lösung fluorescirt roth. Lösung in englischer Schwefelsäure schmutzig violett, auf Wasserzusatz grün, dann violett. — $(C_{24}H_{19}ON_4Cl)_2PtCl_4$. Dunkelbraunrothe, metallisch glänzende Nädelchen. Fast unlöslich in Wasser. — Entsprechendes Nitrat. Rothviolette Nädelchen. Kaum löslich in kaltem Wasser.

3-Dimethylamino-9-Acetamino-N-Phenyl-Isonaphtophenazoniumhydroxyd $C_{26}H_{24}O_2N_4 = CH_3.CO.NH.C_{10}H_5 <^{N(C_6H_5)(OH)}_{N} > C_6H_3.N(CH_3)_2$. *B.* Das Chlorid (s. u.) entsteht, wenn man eine conc., alkoholische, mit Dimethylamin versetzte Lösung von 9-Acetamino-Phenylisonaphtophenazoniumchlorid (vgl. S. 862, 867) an der Luft verdunsten lässt (K., A., *B.* **32**, 936). — Chlorid $C_{26}H_{23}ON_4Cl + H_2O$ (bei 150°). Blaue Nädelchen. In heissem Wasser und Alkohol mit blauer Farbe leicht löslich. Lösung in englischer

Schwefelsäure schmutzigroth, auf Wasserzusatz grün, dann blau. — $(C_{26}H_{23}ON_4Cl)_2PtCl_4$. Blaue Naden. Unlöslich in Wasser. — $C_{26}H_{23}ON_4Cl.AuCl_3$. Dunkelblaue krystallinische Flocken. — Nitrat $C_{26}H_{23}ON_4.NO_3 + H_2O$. Blaue Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Anhydro-3-Anilino-9-Acetamino-N-Phenylisonaphtophenazoniumhydroxyd $C_{30}H_{22}ON_4 = CH_3.CO.N.C_{10}H_5<^{N(C_6H_5)}_{N}>C_6H_3.NH.C_6H_5$ oder $CH_3.CO.NH.C_{10}H_5<^{N(C_6H_5)}_{N}>C_6H_3.N.C_6H_5$. *B.* Das Chlorid (s. u.) entsteht durch Verdunstenlassen einer mit Anilin versetzten alkoholischen Lösung des 9-Acetamino-Phenylisonaphtophenazoniumchlorids (vgl. S. 862, 867) an der Luft (K., A., *B.* **32**, 937). — Die freie Base bildet dunkelblaue Nädelchen. Fast unlöslich in Wasser. — Chlorid $C_{30}H_{23}ON_4Cl$. Dunkelblaue, kupferglänzende Prismen oder Täfelchen. Ziemlich löslich in siedendem Wasser und Alkohol. Lösung in englischer Schwefelsäure gelblichgrün, auf Wasserzusatz blau. — $(C_{30}H_{23}ON_4Cl)_2PtCl_4$. Dunkelblaue mikroskopische Krystalle. Unlöslich in Wasser. — $(C_{30}H_{23}ON_4Cl)AuCl_3$. Dem Platinsalz ähnlich. — Nitrat $C_{30}H_{23}ON_4.NO_3$. Blaue Nadeln. Fast unlöslich in Wasser.

2,6-Bisacetamino-N-Phenylnaphtophenazoniumchlorid $C_{26}H_{21}O_2N_4Cl$ =

N; N; C_6H_5 Cl; $.NH.CO.CH_3$; $NH.CO.CH_3$

B. Durch Kochen von 2-Aminorosindulinchlorid (S. 963—964) oder Anhydro-2-Acetamino-6-Amino-Phenylnaphtophenazoniumchlorid (S. 964) mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (K., R., F., *B.* **31**, 3081). Mikroskopische Blättchen mit gelbem Metallglanz (aus Wasser + Salzsäure). In heissem Wasser und Alkohol mit hellrother Farbe und ziegelrother Fluorescenz löslich. In englischer Schwefelsäure mit schmutzig violetter, nach dem Verdünnen hellrother Farbe löslich. — $(C_{26}H_{21}O_2N_4Cl)_2PtCl_4$. Rothbraune mikroskopische Kryställchen. Unlöslich in Wasser.

Freie Base $C_{26}H_{20}O_2N_4$. Violette Nädelchen. In heissem Wasser und Alkohol mit violetter Farbe löslich. Geht an feuchter Luft langsam in das Carbonat über.

3) ***2,8-Diamino-Naphtophenazin*** Formel I, unten, bezw. desmotrope Formen. **3,7-Diamino-N-Phenyl-Isonaphtophenazoniumchlorid** $C_{22}H_{17}N_4Cl$ = Formel II, unten. *B.* Durch Kochen der salzsauren Lösung der 7-Acetylverbindung (s. u.), bis die Flüssigkeit violett geworden ist (KEHRMANN, RAVINSON, *B.* **32**, 931). — Metallgrüne Kryställchen

Formel I. Formel II.

N; N; H_2N; NH_2 — C_6H_5 Cl; N; N; H_2N; NH_2

(aus sehr verdünnter Salzsäure). In Wasser und Alkohol mit violetter Farbe leicht löslich. Lösung in englischer Schwefelsäure rothbraun, auf Wasserzusatz grün, dann blau, schliesslich violett. — $(C_{22}H_{17}N_4Cl)_2PtCl_4$. Dunkelvioletter krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

7-Amino-3-Anilino-N-Phenyl-Isonaphtophenazoniumchlorid $C_{28}H_{21}N_4Cl$ =

C_6H_5 Cl; N; N; H_2N; $.NH.C_6H_5$

B. Durch Kochen der alkoholischen Lösung der Acetylverbindung (S. 966) mit Salzsäure, bis die Farbe der Flüssigkeit reinblau geworden ist (K., R., *B.* **32**, 931). — Kupferglänzende Nädelchen. Lösung in Wasser und Alkohol blau, in englischer Schwefelsäure gelblichgrün, auf Wasserzusatz blaugrün, dann blau. — $(C_{28}H_{21}N_4Cl)_2PtCl_4$. Blaues, kupferglänzendes Krystallpulver.

3-Amino-7-Acetamino-N-Phenyl-Isonaphtophenazoniumchlorid $C_{24}H_{19}ON_4Cl$ =

C_6H_5 Cl; N; N; $CH_3.CO.NH$; $.NH_2$

B. Entsteht in geringer Menge, wenn man eine alkoholische, mit Ammoniak versetzte Lösung von 7-Acetamino-N-Phenylisonaphtophenazoniumchlorid (S. 870) an der Luft verdunsten lässt (KEHRMANN, RAVINSON, *B.* **32**, 931). — Dunkelrothe,

messingglänzende Krystalle aus Alkohol. In Wasser und Alkohol mit dunkelblutrother Farbe und feuerrother Fluorescenz löslich. Lösung in englischer Schwefelsäure schmutzigroth, auf Wasserzusatz grün, dann roth.

7-Acetamino-3-Anilino-N-Phenyl-Isonaphtophenazoniumhydroxyd $C_{30}H_{24}O_2N_4$ = *B.* Das Chlorid (s. u.) entsteht aus 7-Acetamino-N-Phenylisonaphtophenazoniumchlorid (S. 870) und Anilin in Alkohol (K., R., *B.* **32**, 930). — Fast schwarzes, bronceglänzendes Krystallpulver. — Chlorid $C_{30}H_{23}ON_4Cl$. Kupferglänzendes mikrokrystallinisches Pulver aus Alkohol. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Essigsäure mit schwarzblauer Farbe. Lösung in englischer Schwefelsäure olivengrün, nach Wasserzusatz blauschwarz.

4) ***3,6-Diamino-Naphtophenazin*** Formel I, unten, bezw. desmotrope Formen.
* **3,6-Diamino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumchlorid, Naphtophenosafraninchlorid** $C_{22}H_{17}N_4Cl$ = Formel II, oben (*S. 1296, Z. 13 v. u*). Zur Constitution vgl.: Kehrmann, *B.* **31**, 982.

Formel I. Formel II.

2,9-Diamino-N-Phenyl-Isonaphtophenazoniumhydroxyd $C_{22}H_{18}ON_4$ = *B.* Durch Reduction von 2-Nitro-9-Amino-N-Phenylisonaphtophenazoniumchlorid (S. 860) mit $SnCl_2$ + Salzsäure in Alkohol und darauf folgende Oxydation des so entstandenen Leukokörpers mit Luft (K., Levy, *B.* **31**, 3105). — Chlorid $C_{22}H_{17}N_4Cl$. Bronceglänzende, dunkelviolette Kryställchen. Die rothviolette Lösung in 100%iger Schwefelsäure wird auf Wasserzusatz grün, dann kornblumenblau, beim Neutralisiren rothviolett. Verdünnte Alkalien oder Carbonate vermögen die freie Base nicht abzuscheiden. — $(C_{22}H_{17}N_4Cl)_2PtCl_4$. Blauschwarzer krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser.

Anhydro-3-Dimethylamino-6-Amino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumhydroxyd, Dimethylnaphtosafranin $C_{24}H_{20}N_4$ = *B.* Bei der Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf salzsaures α-Naphtylamin in Gegenwart von Anilin; Hauptproduct der Reaction ist das B_1-Dimethylisorosindulin (Hptw. Bd. IV, S. 1297, Z. 5 v. u.) (O. Fischer, Hepp, *C.* **1902** II, 804). — Rothe, metallglänzende Prismen mit 1 Mol. Benzol. Etwas löslich in reinem, fast unlöslich in alkalischem Wasser. Zieht an der Luft CO_2 an. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist blaugrün. Beim Erhitzen mit Salzsäure in Eisessiglösung auf 160—170° entsteht hauptsächlich symm. Oxyrosindon (S. 712), beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 140—150° entsteht Oxyrosindon und Dimethylnaphtosafraninon (S. 857). Beim Erhitzen mit p-Phenylendiamin und salzsaurem p-Phenylendiamin in alkoholischer Lösung auf 160—170° entsteht Dimethyl-Aminophenyl-Naphtosafranin (S. 967). — $C_{24}H_{20}N_4.HCl$. Nadeln oder Prismen aus Alkohol. Die alkoholische Lösung fluorescirt braungelb. — $(C_{24}H_{20}N_4.HCl)_2PtCl_4$. Nadeln aus Alkohol. Schwer löslich. — $C_{24}H_{20}N_4.HCl.AuCl_3$. Grüne Nadeln aus Alkohol. — Bromhydrat. Grüne Blättchen aus Alkohol. — $C_{24}H_{20}N_4.HNO_3$. Grüne Nadeln aus Alkohol.

* **Anhydro-3-Amino-6-Anilino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumhydroxyd** $C_{28}H_{20}N_4$ = Formel I, unten (*S. 1296, Z. 1 v. u.*). *Identisch mit dieser Verbindung ist*

Formel I. Formel II.

vielleicht die im Hptw. Bd. IV, S. 1297, Z. 16—23 v. o. als **Anilinoisorosindulin** *mit der Formel II* (s. S. 966 unten) *aufgeführte Verbindung.* Vgl.: O. Fischer, Hepp, *B.* **36**, 1810 Anm.

Anhydro-3-Anilino-6-Methylamino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumhydroxyd $C_{29}H_{22}N_4$ = Formel I, unten, *s. Hptw. Bd. IV, S. 1297, Z. 15 v. u.*

S. 1297, Z. 13 v. u. statt: „*4-Nitro-1-Methyl ....*“ *lies:* „*4-Nitroso-1-Methyl ....*“.

Formel I.

N
N
C_6H_5
$N.CH_3$ $NH.C_6H_5$

Formel II.

N
N
C_6H_5
N $N(CH_3)_2$
$C_6H_4.NH_2$

Anhydro-3-Dimethylamino-6-p-Aminophenylamino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumhydroxyd, Dimethyl-Aminophenyl-Naphtosafranin $C_{30}H_{25}N_5$ = Formel II, oben. *B.* Beim Erhitzen von 10 Thln. Dimethylnaphtosafranin (S. 966), 20 Thln. p-Phenylendiamin, 10 Thln. salzsaurem p-Phenylendiamin und 50 Thln. Alkohol auf 160—170° (O. F., H., *C.* **1902** II, 804). — Dunkelbraune Nadeln. Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Pyridin mit schmutzigrother Farbe. Fast unlöslich in Wasser. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure in Eisessiglösung auf 180—200° entstehen Dimethylnaphtosafraninon (S. 857), p-Phenylendiamin, symm. Oxyrosindon (S. 712) und Dimethylamin. — $C_{30}H_{25}N_5$.HCl. Prismen aus Alkohol-Aether. Die angesäuerte alkoholische Lösung ist im durchfallenden Lichte roth, im auffallenden blau.

Anhydro-3-Dimethylamino-6-p-Dimethylaminophenylamino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumhydroxyd $C_{32}H_{29}N_5$ = Formel III, unten, *s. Hptw. Bd. IV, S. 1297, Z. 5 v. u.*

***Anhydro-3,6-Dianilino-N-Phenylnaphtophenazoniumhydroxyd** $C_{34}H_{24}N_4$ = Formel IV und V, unten (*S. 1298, Z. 4—10 v. o.*). *B.* Das Chlorid (s. u.) entsteht durch

Formel III.

N
N
C_6H_5
N $N(CH_3)_2$
$C_6H_4.N(CH_3)_2$

Formel IV.

N
N
C_6H_5
$N.C_6H_5$ $NH.C_6H_5$

oder

Formel V.

N
N
C_6H_5
$NH.C_6H_5$ $N.C_6H_5$

Erhitzen von 10 g 3-Chlorphenylrosindulin (S. 860) mit 50 ccm Anilin bis zum Sieden; man zerlegt das Salz in alkoholischer Lösung mit Soda (K., Hirt, *B.* **34**, 1093). — Grünlich messingglänzende Nädelchen (aus Alkohol + Benzol). Färbt Wolle und Seide blaustichig violett. — *Chlorid, 3,6-Dianilinophenylnaphtophenazoniumchlorid $C_{34}H_{25}N_4Cl$. Kupferglänzende Krystallkörner aus Alkohol. Kaum löslich in Wasser, leichter in Eisessig und Alkohol mit violettblauer Farbe. Lösung in conc. Schwefelsäure grün, nach Zusatz von Wasser blau unter Abscheidung des Sulfats.

Mit obiger Verbindung ist vielleicht identisch das im Hptw. Bd. IV, S. 1298, Z. 19—14 v. u. aufgeführte Phenylanilinoisorosindulin, *dem vielleicht eine andere als die im Hauptwerk gegebene Structurformel zukommt;* vgl. dazu O. F., H., *B.* **36**, 1810 Anm.

Anhydro-3,6-Di-p-toluidino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumhydroxyd $C_{36}H_{28}N_4$ =

$CH_3.C_6H_4.N.C_{10}H_5<^{N}_{N}>C_6H_3.NH.C_6H_4.CH_3$ (N-Brücke: C_6H_5) od. $CH_3.C_6H_4.NH.C_{10}H_5<^{N}_{N}>C_6H_3.N.C_6H_4.CH_3$ (N-Brücke: H_5C_6).

B. Durch Einwirkung von Soda auf das in verdünntem Alkohol gelöste Chlorid (s. u.) (K., Hi., *B.* **34**, 1094). — Metallgrüne Krystalle. Färbt Wolle und Seide blau. — Chlorid, 3,6-Di-p-toluidino-Phenylnaphtophenazoniumchlorid $C_{36}H_{29}N_4Cl$ = $CH_3.C_6H_4.NH.C_{10}H_5<^{N}_{N}>C_6H_3.NH.C_6H_4.CH_3$ (am N: Cl, C_6H_5). *B.* Durch Erhitzen von 3-Chlor-p-Tolylrosindulinchlorid (S. 861) mit p-Toluidin bis zum Sieden (K., Hi., *B.* **34**, 1094). Broncefarbene Krystalle aus Alkohol. In Wasser, Alkohol und Eisessig etwas leichter löslich

als die Dianilinoverbindung (S. 967). Lösung in conc. Schwefelsäure grün, nach Zusatz von Wasser blau.

3,6-Di-p-toluidino-p-Tolylnaphtophenazoniumchlorid $C_{37}H_{31}N_4Cl$ = $CH_3.C_6H_4.NH.C_{10}H_5<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}>C_6H_3.NH.C_6H_4.CH_3$ (N: Cl, $C_6H_4.CH_3$). *B.* Durch Erhitzen von 5 g 3-Chlor-6-p-Toluidino-N-p-Tolylnaphtophenazoniumchlorid (S. 864) mit 15 g p-Toluidin bis zum Sieden (K., KRATZLER, *B.* 34, 1105). — Blaue, goldglänzende Krystalle aus Alkohol. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Eisessig mit indigoblauer Farbe. Lösung in conc. Schwefelsäure grün, nach Zusatz von Wasser violettblau.

3-Acetamino-6-Amino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumchlorid $C_{24}H_{19}ON_4Cl$ = s. *Hptw. Bd. IV, S. 1296, Z. 4 v. u.*

(N, N, C_6H_5 Cl, NH_2, $NH.CO.CH_3$)

5) ***3,9-Diamino-Naphtophenazin:*** Formel I, unten, bezw. desmotrope Formen.

Formel I. (H_2N, N, N, NH_2) Formel II. ($C_6H_5.NH$, N, N, C_6H_5, NH)

Anhydro-3-Amino-9-Anilino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumhydroxyd $C_{28}H_{20}N_4$ = Formel II, oben, *s. Hptw. Bd. IV, S. 1297, Z. 9—16 v. o.*

3-Dimethylamino-9-Anilino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumchlorid $C_{30}H_{25}N_4Cl$, = Formel III, unten, *s. Hptw. Bd. IV, S. 1297, Z. 10—6 v. u.*

Formel III. ($C_6H_5.NH$, N, N, C_6H_5, $N(CH_3)_2Cl$, + HCl) Formel IV. ($C_6H_5.NH$, N, N, C_6H_5, $N.C_6H_5$)

Anhydro-3,9-Dianilino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumhydroxyd $C_{34}H_{24}N_4$ = Formel IV, oben, *s. Hptw. Bd. IV, S. 1298, Z. 11-15 v. o.*

S. 1298, Z. 13 v. o. hinter „O. Fischer, Hepp" schalte ein: „A. ***272****, 327".*

6) ***5,6-Diamino-Naphtophenazin:*** Formel V, unten, bezw. desmotrope Formen.

Formel V. (N, N, NH_2, NH_2) Formel VI. (N, N, $NH.C_6H_5$, C_6H_5, $N.C_6H_5$)

Anhydro-5,6-Dianilino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumhydroxyd $C_{34}H_{24}N_4$ = Formel IV, oben, *s. Hptw. Bd. IV, S. 1298, Z. 16—19 v. o.*

5-Acetamino-6-Anilino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumchlorid $C_{30}H_{23}ON_4Cl$ = *B.* Durch Erwärmen von 6-Chlor-5-Acetamino-N-Phenylnaphtophenazoniumchlorid (S. 865) mit Anilin in wässerig-alkoholischer Lösung (KEHRMANN, BARCHE, *B.* 33, 3073). — Metallgrüne Nädelchen. Anhydrisirt sich in Lösung rasch zum Aethenyl-5-Amino-6-Anilinophenylnaphtophenazoniumchlorid (S. 971—972).

(N, N, $NH.CO.CH_3$, C_6H_5 Cl, $NH.C_6H_5$)

7) ***6,8-Diamino-Naphtophenazin:*** Formel I bezw. desmotrope Formen. **8-Amino-6-Anilino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumchlorid** $C_{28}H_{21}N_4Cl$ = Formel II. *B.*

Formel I.

Formel II.

Durch Einkochen der Acetylverbindung (s. u.) mit alkoholischer Salzsäure (KEHRMANN, SILBERSTEIN, *B.* **33**, 3303). — Grünglänzende Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit fuchsinrother Farbe. — Chlorhydrat $C_{28}H_{22}N_4Cl_2$. Krystalle aus Salzsäure.

6-Amino-8-Acetamino-N-Phenylnaphtophenazoniumbromid $C_{24}H_{19}ON_4Br$ = $(CH_3.CO.NH)(H_2N)C_{10}H_4{<}{}^{N}_{N}{>}C_6H_4$ (am N: Br, C_6H_5). *B.* Durch Erwärmen von 6-Methoxy-8-Acetamino-N-Phenylnaphtophenazonium-Methylsulfat (S. 871) in Alkohol mit etwas Ammoniak bis zum Sieden (KEHRMANN, SILBERSTEIN, *B.* **33**, 3305). Ziegelrothe, metallisch grünglänzende Nadeln aus Alkohol. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol mit gelblichrother Farbe und ziegelrother Fluorescenz. — Entsprechendes Dichromat $(C_{24}H_{19}ON_4)_2Cr_2O_7$. Rothes krystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser.

8-Acetamino-6-Anilino-N-Phenylnaphtophenazoniumhydroxyd $C_{30}H_{24}O_2N_4$ = $(CH_3.CO.NH)(C_6H_5.NH)C_{10}H_4{<}{}^{N}_{N(C_6H_5)(OH)}{>}C_6H_4$. *B.* Durch Zusatz von Soda zur Lösung des Chlorids (s. u.) in 50%igem Alkohol (K., S., *B.* **33**, 3303). Braunrothe messingglänzende Blättchen. Unlöslich in Wasser. — Chlorid, 8-Acetamino-6-Anilino-Phenylnaphtophenazoniumchlorid $C_{30}H_{23}ON_4Cl$ = $(CH_3.CO.NH)(C_6H_5.NH)(C_6H_5)C_{16}H_8N_2Cl$. *B.* Neben 7-Acetamino-9-Anilino-Phenylisonaphtophenazoniumchlorid durch Erhitzen von 10 g 4-Anilino-6-Acetaminonaphtochinon(1,2) (Spl. Bd. III, S. 283), suspendirt in 100 ccm Eisessig + einigen Tropfen verdünnter Salzsäure, mit 1 Mol.-Gew. Phenyl-o-phenylendiamin-Chlorhydrat (S. 362) und 100 ccm Wasser, bis alles mit dunkelrother Farbe in Lösung gegangen ist (K., S., *B.* **33**, 3302). Goldglänzende dunkelrothe Prismen aus Alkohol. Löslich in Alkohol, Eisessig und verdünnten Säuren mit gelblich-fuchsinrother Farbe.

8) ***6,9-Diamino-Naphtophenazin:*** Formel III bezw. desmotrope Formen. **6,9-Diamino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumchlorid, 9-Aminorosindulinchlorid** $C_{22}H_{17}N_4Cl$ = Formel IV. *B.* Durch 1/2-stdg. Erwärmen molekularer Mengen 4,7-Diamino-

Formel III.

Formel IV.

naphtochinon(1,2) (Spl. Bd. III, S. 283) und Phenyl-o-phenylendiamin-Chlorhydrat (S. 302) in sehr verdünnter Salzsäure (KEHRMANN, STEINER, *B.* **33**, 3289). — Violettbraune Nädelchen. Die wässerige Lösung ist schmutzigviolettroth, nach Zusatz von etwas Salzsäure rosindulinroth gefärbt.

6-Amino-9-Acetamino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumchlorid $C_{24}H_{19}ON_4Cl$ = $(CH_3.CO.NH)(NH_2)(C_6H_5)C_{14}H_8N_2Cl$. *B.* Durch 12-stdg. Einwirkung von kaltem Acetanhydrid auf 9-Aminorosindulin (s. o.) oder durch Einwirkung der Luft auf eine mit Ammoniak versetzte alkoholische Lösung des 9-Acetamino-Phenylnaphtophenazoniumchlorids (vgl. S. 871—872) (KEHRMANN, STEINER, *B.* **33**, 3289). — Dunkelrothe Nadeln aus Alkohol. — Entsprechendes Dichromat $(C_{24}H_{19}ON_4)_2Cr_2O_7$. Zinnoberrothes Pulver. Fast unlöslich in Wasser.

9) ***6,10-Diamino-Naphtophenazin:*** (Formelbild: Naphtophenazin mit NH_2-Gruppen) bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Verseifen seiner Diacetylverbindung (s. u.) mit 50%iger Schwefelsäure (KEHRMANN, MISSLIN, *B.* **34**, 1233). — Gelbrothe messingglänzende Nädelchen aus Nitrobenzol. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol, Eisessig und Benzol mit orangegelber Farbe und sehr schwacher Fluorescenz. Lösung in conc. Schwefelsäure grünlichgelb, auf Wasserzusatz zinnoberroth, beim Neutralisiren schmutzig violettroth.

6,10-Bisacetamino-Naphtophenazin $C_{20}H_{16}O_2N_4 = (CH_3.CO.NH)_2C_{10}H_4<{N \atop N}>C_6H_4$. *B.* Aus 4,6-Bisacetaminonaphtochinon(1,2) und o-Phenylendiaminchlorhydrat in alkoholisch-wässeriger Lösung (KEHRMANN, MISSLIN, *B.* **34**, 1232). — Goldgelbe Nädelchen aus Nitrobenzol. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol mit citronengelber Farbe. Lösung in conc. Schwefelsäure orangegelb, nach Zusatz von Wasser ziegelroth.

10) ***Base*** $H_3C.C_6H_3 < {N:C.NH.N \atop N:C——\overset{\|}{C}.C_6H_5}$. **N-Phenylderivat, Toluylenazin des 1,3-Diphenyl-4-Ketopyrazolons(5)** $C_{22}H_{16}N_4 = CH_3.C_6H_3<{N:C.N(C_6H_5).N \atop N:C————C.C_6H_5}$. *B.* Aus Diphenylpyrazolindion und o-Toluylendiamin (SACHS, BECHERESCU, *B.* **36**, 1136). — Nadeln aus Eisessig. Löslich in conc. Schwefelsäure mit tiefrother Farbe.

4. *Basen $C_{16}H_{14}N_4$ (*S. 1298*).

2) ***2,3-Bismethylpyrazolyl-Naphtalin:*** (Formelbild: $C_{10}H_6$ mit zwei Ringen $-CH.CH$ / $CH_3.C:N.N$)

α-Naphtochinon-2,3-Bismethylphenylpyrazolon $C_{30}H_{22}O_4N_4 = C_{10}H_4O_2\left[-CH<{C(CH_3):N \atop CO——N.C_6H_5}\right]_2$. *B.* Aus 2,3-Dichlornaphtochinon(1,4) und Natrium-Methylphenylpyrazolon in Alkohol (MICHEL, *B.* **33**, 2409). — Hellblutrothe Flitter aus Alkohol. Schmelzp.: 291–293° (unter Aufschäumen).

0. *Basen $C_nH_{2n-22}N_4$ (*S. 1299–1300*).

Ia. 4-Methylen-Bis-3-phenylpyrazol $C_{19}H_{16}N_4 = {N.N:CH \atop H_5C_6.C——CH.CH_2.CH——C.C_6H_5} {CH:N.N \atop }$.

4-Methylen-Bis-3-phenylpyrazolon(5) $C_{19}H_{16}O_2N_4 = {N.NH.CO \qquad CO.NH.N \atop H_5C_6.C——CH.CH_2.CH——C.C_6H_5}$. *B.* Aus 1 Mol. Methylenbisbenzoylessigester und 2 Mol. Hydrazinhydrat (RABE, ELZE, *A.* **323**, 107). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 280° (unter Zersetzung). Löslich in verdünnten Säuren und Alkalien.

S. 1299, Z. 18 v. u. statt: „27" lies: „17".

3. *Basen $C_{21}H_{20}N_4$ (*S. 1299–1300*).

2) ****o-Tolusafranin*** (*S. 1299–1300*). Ueber Alkylderivate vgl.: BAYER & Co., D.R.P. 87175, 88954, 90256; *Frdl.* IV, 404–407.

3) ***Diaminoumarin*** *s. Hptw. Bd. III, S. 23.*

4) ***Tetraaminodinaphtylmethan:*** (Formelbild: CH_2 verbindet zwei Naphtalinkerne mit je H_2N und NH_2 (?))

Tetraphenylderivat $C_{45}H_{36}N_4 = CH_2[C_{10}H_5(NH.C_6H_5)_2]_2$. *B.* Durch Erhitzen von Tetraoxydinaphtylmethan (Schmelzpunkt: 252°) mit Anilin und dessen Chlorhydrat auf 180–200° (DAHL & Co., D.R.P. 75755; *Frdl.* III, 519; D.R.P. 75806; *Frdl.* III, 324). — Blättchen (aus Benzol oder Alkohol). Schmelzp.: 157°. Giebt mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin in Alkohol einen blauen Farbstoff.

P. *Basen $C_nH_{2n-34}N_4$ (*S. 1300—1302*).

1. *Basen $C_{18}H_{12}N_4$ (*S. 1300—1302*).

1) * ***Homofluorindin, Phenofluorindin*** [Strukturformel] (*S. 1300—1301*).

B. Beim Kochen der salzsauren Lösung, des 2-o-Aminoanilino-3-Aminophenazins (S. 952) oder des 1,5-Bis-o-aminophenyl-1,2,4,5-Tetraaminobenzols (NIETZKI, SLABOSZEWICZ, *B.* **34**, 3731). Aus 2-Amino-3-Oxyphenazin, o-Phenylendiamin und Benzoësäure (ULLMANN, MAUTHNER, *B.* **35**, 4308).

Phenyl-Chlor-Phenofluorindin $C_{24}H_{15}N_4Cl$ = [Strukturformel].

B. Aus 2-Anilino-3-Amino-6-Chlor-N-Phenylphenazoniumchlorid (S. 952) und o-Phenylendiaminchlorhydrat in siedender Benzoësäure (KEHRMANN, GUGGENHEIM, *B.* **34**, 1221). — Dunkelrothes krystallinisches Pulver. Lösung in Alkohol roth mit starker siegelrother Fluorescenz. — $C_{24}H_{15}N_4Cl.HCl$. Metallgrüne Nadeln aus Alkohol. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol mit grünlichblauer Farbe.

Nitro-Phenylphenofluorindin $C_{24}H_{15}O_2N_5 = C_{24}H_{15}(NO_2)N_4$. *B.* Durch 12-stdg. Einwirkung von Salpeter auf Phenylphenofluorindin (Hptw. Bd. IV, S. 1300) in kalter conc. Schwefelsäure (K., G., *B.* **34**, 1223). — Krystallpulver aus braunrothen, goldglänzenden Schüppchen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Lösung in Nitrobenzol fuchsinroth, in conc. Schwefelsäure dunkelblau.

Diphenyl-Chlor-Phenofluorindin $C_{30}H_{19}N_4Cl$ = [Strukturformel].

B. Durch kurzes Erhitzen von 2-Anilino-3-Amino-6-Chlor-N-Phenylphenazoniumchlorid (S. 952) mit o-Aminodiphenylamin (S. 362) in siedender Benzoësäure, neben einem Isofluorindinderivat (K., G., *B.* **34**, 1220). — Rothviolette Nädelchen (aus Nitrobenzol oder Aethylbenzoat). Schmilzt oberhalb 360°. — Chlorhydrat. Messingfarben. — Dichlorhydrat $C_{30}H_{19}N_4Cl.2HCl$. Kupferroth. Kaum löslich in Wasser, leicht in siedendem Alkohol mit blauer Farbe. NH_3 färbt die alkoholische Lösung fuchsinroth mit intensiv zinnoberrother Fluorescenz.

Diphenyl-Dichlor-Phenofluorindin $C_{30}H_{18}N_4Cl_2$ = [Strukturformel]. *B.* Durch Erhitzen einer Mischung von 1 g 2-Anilino-3-Amino-6-Chlor-N-Phenylphenazoniumchlorid (S. 952), 0,5 g 2-Amino-5-Chlordiphenylamin (S. 362) und 10 g Benzoësäure bis zum Sieden und Kochen bis die Masse rein blau erscheint (K., G., *B.* **34**, 1219). — Violettgraue Nädelchen. Kaum löslich. — Dichlorhydrat (kupferfarbene Schuppen) und Monochlorhydrat (messingglänzende Nadeln) sind in Wasser fast unlöslich, in Alkohol dagegen mit blauer Farbe und rother Fluorescenz leicht löslich. Lösung in conc. Schwefelsäure kornblumenblau.

Nitro-Diphenyl-Phenofluorindin $C_{30}H_{19}O_2N_5 = C_{30}H_{19}(NO_2)N_4$. *B.* Man giebt Salpeter zu einer kalten Lösung des Diphenylphenofluorinindins (Hptw. Bd. IV, S. 1301) in conc. Schwefelsäure und lässt 12 Stunden stehen (K., G., *B.* **34**, 1223). — Grünlichgraues, mikrokrystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol. Die dunkelblaue Nitrobenzollösung fluorescirt roth. Lösung in conc. Schwefelsäure grünblau.

Chinonhomofluorindin $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}>C_6O_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}>C_6H_4$ *s. Hptw. Bd. III, S. 340.*

2) Derivate des ***Methylimidazolo-Naphtophenazins, Aethenyl-5,6-Diaminonaphtophenazins*** (*S. 1301, Z. 3 v. u. bis S. 1302, Z. 3 v. o.*). Formel I, S. 972. **Aethenyl-5-Amino-6-Anilino-Phenylnaphtophenazoniumchlorid** $C_{30}H_{21}N_4Cl$ = Formel II, S. 972. *B.* Durch Einwirkung von Lösungsmitteln auf 5-Acetamino-6-Anilino-N-Phenyl-Naphtophenazoniumchlorid (S. 968) (KEHRMANN, BARCHE, *B.* **33**, 3073). — Dunkelbraunrothe Prismen

Formel I. Formel II.

(aus wenig Wasser). Sehr leicht löslich mit blutrother Farbe in Wasser und Alkohol. — $(C_{20}H_{21}N_4Cl)_2PtCl_4$. Dunkelrother krystallinischer Niederschlag.

3) ***Lin. Naphtofluoflavin:*** *B.* Durch Zusammenschmelzen von 2,3-Dichlorchinoxalin (Hptw. Bd. IV, S. 898) mit 2 Mol.-Gew. 2,3-Naphtylendiamin (vgl. S. 611) bei 130—150° (HINSBERG, *A.* **319**, 274). — Gelbe Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: über 300°. Sehr wenig löslich in heissem Eisessig, kaum löslich in Alkohol und Benzol, löslich in Vitriolöl und unter Salzbildung in alkoholischer conc. Kalilauge. Giebt, in Eisessig suspendirt, bei der Oxydation mit der berechneten Menge $K_2Cr_2O_7$ mit oder ohne Zusatz von H_2SO_4 kein entsprechendes Azin.

4) ***Lin.-ang. Naphtofluoflavin:*** *B.* Beim Zusammenschmelzen von 1 Mol. 2,3-Dichlorchinoxalin (Hptw. Bd. IV, S. 898) mit 2 Mol. 1,2-Diaminonaphtalin (S. 607 bis 608) unter Zusatz von Kochsalz im Oelbade bei 140—160° (HINSBERG, *A.* **319**, 271). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpunkt: über 300°. Ziemlich leicht löslich in heissem Eisessig, etwas löslich in Alkohol, Chloroform und Amylalkohol, löslich in conc. Schwefelsäure. Giebt mit verdünnter Schwefelsäure ein rothbraunes, schwer lösliches Sulfat.

Chlor-Naphtofluoflavin $C_{18}H_{11}N_4Cl$. *B.* Beim Verreiben des lin.-ang. Chinoxalonaphtazins (S. 973) mit conc. Salzsäure (H., *A.* **319**, 273). — GelbeNädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: über 300°. Leicht löslich in heissem Eisessig, schwer in Alkohol.

5) ***Bis-Phenylpyrazolyliden*** $\left[\begin{matrix}N:C(C_6H_5)\\N\quad CH\end{matrix}>C=\right]_2$. Phenylpyrazolonblau $\left[\begin{matrix}N:C(C_6H_5)\\NH-CO\end{matrix}>C=\right]_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 906.*

2. *Basen $C_{19}H_{14}N_4$ (*S. 1302*).

2) ***Base*** $HC\begin{matrix}N-C.CH_3\\C.N:C.C_6H_5\\N=C.N:C.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Aus 4-Methyl-5,6-Diaminopyrimidin (S. 909) und Benzil (Spl. Bd. III, S. 221) bei 170° (GABRIEL, COLMAN, *B.* **34**, 1250). — Hellgelbe Krystallkörner aus Alkohol. Schmilzt gegen 184°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in heissem Alkohol.

3) ***Base*** $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}N:C.CH_2.C:N\\N:C——C:N\end{matrix}>C_6H_3.CH_3$. **Ketoderivat** *und dessen Phenylhydrazon s.* **Leukonditoluylenchinoxalin** *und dessen Phenylhydrazon, Hptw. Bd. IV, S. 1302 sub Base $C_{19}H_{16}N_4$.*

3. *Basen $C_{20}H_{16}N_4$ (*S. 1302*).

2) ***Tolufluorindin*** $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}N=\\NH\end{matrix}C_6H_2<\begin{matrix}NH\\=N\end{matrix}>C_6H_3.CH_3$. *B.* Man condensirt 4,6-Dichlor-1,3-Dinitrobenzol (Spl. Bd. II, S. 51) mit 2 Mol. 3,4-Diaminotoluol (S. 405) zu Dinitro-Bisaminotolyl-m-Phenylendiamin, reducirt dieses zur entsprechenden Aminoverbindung und kocht diese mit HCl-haltigem Wasser (NIETZKI, SLABOSZEWICZ, *B.* **34**, 3732). Entsteht auch aus 4,6-Dinitro-Di-p-tolyl-m-Phenylendiamin durch folgeweise Nitrirung, Reduction und Behandlung mit HCl-haltigem Wasser (N., S.). — Aehnelt dem Phenofluorindin (S. 971). Die Lösung der Base ist eosinroth. Die blaue Lösung der Salze zeigt eine ins Violett ziehende Fluorescenz.

4. Bis-p-aminophenyl-3,4-Diamino-α-naphtyl-Methan $C_{23}H_{22}N_4$ = $[H_2N\cdot C_6H_4\cdot]_2CH\cdot C_{10}H_5(NH_2)_2$.

Tetramethylderivat $C_{27}H_{30}N_4$ = $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH.C_{10}H_5(NH_2)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 233—234° (Nölting, C. 1903 I, 87).

Diacetyl-Tetramethylderivat $C_{31}H_{34}O_2N_4 = C_{27}H_{28}N_4(CO.CH_3)_2$. Krystalle. Schmelzpunkt: 258—259° (N.).

Q. *Basen $C_nH_{2n-26}N_4$ (*S. 1302—1304*).

Vor 1. Basen $C_{18}H_{10}N_4$.

1) ***Lin.-ang. Chinoxalonaphtazin:*** B. Aus lin.-ang. Naphtofluoflavin (S. 972) durch Oxydation mittels $K_2Cr_2O_7$ und Eisessig (Hinsberg, A. 319, 272). — Gelbrothe Blättchen (aus Chloroform). Schmelzp.: etwa 290° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in Eisessig und Alkohol, löslich in Vitriolöl mit violetter Farbe. Giebt mit Benzolsulfinsäure das gelbgefärbte Sulfon $C_6H_5.SO_2.C_{18}H_{11}N_4$, beim Kochen mit Anilin und Eisessig eine Anilinoverbindung. Conc. Salzsäure wandelt es in Chlor-Naphtofluoflavin (S. 972) um. Alkoholisches Schwefelammon, $SnCl_2$ in Eisessiglösung, sowie schwefelige Säure in Eisessig reduciren es zum Naphtofluoflavin; dagegen wirkt alkoholische Hydrochinonlösung nicht ein.

2) ***p-Azodichinolyl*** $\begin{matrix} N.C_9H_6N \\ \vdots \\ N.C_9H_6N \end{matrix}$ s. *Spl. zu Bd. IV, S. 1491.*

Verbindung $C_{18}H_{10}O_2N_4$ = Formel I. N,N'-Diphenylderivat $C_{30}H_{18}O_2N_4$ = Formel II. *B.* Aus Rhodizonsäure (Spl. Bd. III, S. 265) und Phenyl-o-phenylendiamin (S. 362), neben 1,2,4-Trioxyaposafranon (S. 671) (Kehrmann, Duret, B. 31, 2440). — Violett-metallglänzende Körner aus Alkohol. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzol mit schmutzigvioletter Farbe. — Chlorhydrat. Messingglänzende Kryställchen aus conc. Salzsäure. Giebt bei 100° alle Salzsäure ab.

Formel I. Formel II.

2. *Basen $C_{20}H_{14}N_4$ (*S. 1302—1304*).

1) *Derivate des ***Diamino-Dinaphtazins:*** Formel III (*S. 1302—1304*). *Naphtylroth $C_{26}H_{18}N_4$ = Formel IV (*S. 1302—1303*). Bezeichnung als Dinaphtosafranin: O. Fischer, Hepp, B. 31, 2486.

Formel III. Formel IV.

*Anhydro-Diamino-N-Naphtyl-Dinaphtazoniumhydroxyd, Magdalaroth $C_{30}H_{20}N_4$ = (*S. 1303, Z. 14 v. o.*). *B.* Durch gemeinsame Oxydation von 1 Mol. 1,4-Diaminonaphtalin (S. 609) mit 2 Mol. α-Naphtylamin unter Anwendung von milde wirkenden, wasserstoff-

entziehenden organischen Substanzen, wie Azo-, Aminoazo-, Oxyazo-Körpern u. s. w. (WITT, D.R.P. 40868; *Frdl.* I, 276).

***Anhydro-Dianilino-N-Phenyl-Dinaphtazonium-hydroxyd, Naphtylblau** $C_{38}H_{26}N_4$ = (*S. 1303*, *Z. 13 v. u.*). [*B.* .... Nitroso-β-Naphtylamin .... α-Naphtylaminhydrochlorid .... Anilin .... (F., H., *A.* **272**, 334); D.R.P. 62179; *Frdl.* III, 349). [.... Benzolazo-α-Phenylnaphtylamin .... Phenol (F., H., ...]: D.R.P. 68181; *Frdl.* III, 350).

2) ****2,3-Diamino-Phenanthrophenazin*** (*S. 1304 bezw. 1244*): Formel I bezw. desmotrope Formen. **2,3-Diaminoflavinduliniumchlorid** $C_{26}H_{19}N_4Cl$ = Formel II.

Formel I. Formel II.

B. Durch Einwirkung von NH_3 auf die alkoholische Lösung des 2-Aminoflavinduliniumchlorids (S. 881) (KEHRMANN, STOFFEL, *B.* **33**, 402). — Rothe Krystalle. Lösung in englischer Schwefelsäure blau, nach Wasserzusatz violett, beim Neutralisiren fuchsinroth.

2-Amino-3-Methylaminoflavinduliniumchlorid $C_{27}H_{21}N_4Cl$ = *B.* Durch Einwirkung von Methylamin auf 2-Aminoflavinduliniumchlorid (S. 881) in 50%igem Alkohol (K., ST., *B.* **33**, 402). — Dunkelviolette, grünglänzende Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol mit fuchsinrother Farbe. Lösung in conc. Schwefelsäure kornblumenblau, nach Wasserzusatz violett, dann roth. — Entsprechendes Nitrat $C_{27}H_{21}N_4.NO_3$. Rothviolette, grünglänzende Nadeln aus Alkohol. Kaum löslich in Wasser.

2-Amino-3-Dimethylaminoflavinduliniumchlorid $C_{28}H_{23}N_4Cl$ = $C_{14}H_8<^{N}_{N(C_6H_5)(Cl)}>C_6H_2(NH_2)[N(CH_3)_2]$. Grünglänzende Nadeln (aus Alkohol + Aether). Leicht löslich mit blaustichig-fuchsinrother Farbe in heissem Wasser und Alkohol. Lösung in englischer Schwefelsäure rothviolett, nach Zusatz von Wasser grünblau, dann ultramarinblau, dann violettroth (K., ST., *B.* **33**, 403). — $(C_{28}N_{23}N_4Cl)_2PtCl_4$. Violettes Pulver. Unlöslich in Wasser. — Entsprechendes Nitrat $C_{28}H_{23}N_4.NO_3$. Metallgrüne blätterige Krystalle aus Alkohol. Fast unlöslich in Wasser. — Entsprechendes Dichromat $(C_{28}H_{23}N_4)_2Cr_2O_7$. Grünes krystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser.

2-Amino-3-Anilinoflavindulin $C_{32}H_{22}N_4$ = $C_{14}H_8<^{N}_{N(C_6H_5)}>C_6H_2(NH_2).N.C_6H_5$. *B.* Auf Zusatz von Soda zur Lösung des Hydrochlorids (s. u.) in 75%igem Alkohol (K., ST., *B.* **33**, 404). — Rothbraune metallglänzende Blättchen. Schmiltzt bei 290° und verkohlt gleich darauf. Unlöslich in Wasser. — Hydrochlorid $C_{32}H_{23}N_4Cl$ = $C_{14}H_8<^{N}_{N(C_6H_5)(Cl)}>C_6H_2(NH_2)(NH.C_6H_5)$. *B.* Durch Einwirkung von Anilin auf die conc. Lösung des 2-Aminoflavinduliniumchlorids in 95%igem Alkohol (K., ST.). Messingglänzende blätterige Krystalle (aus 75%igem Alkohol + verdünnter Salzsäure). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem verdünnten Alkohol mit violetter Farbe. Lösung in conc. Schwefelsäure schmutziggrün, auf Wasserzusatz blau, dann violett und schliesslich rothviolett.

3) ***6,11-Diamino-Phenanthrophenazin:***
6,11-Diaminoflavinduliniumbromid $C_{26}H_{19}N_4Br$ = $(H_2N)_2C_{14}H_6<^{N}_{N(C_6H_5)(Br)}>C_6H_4$. *B.* Man reducirt das 6,11-Dinitroflavinduliniumchlorid mit $SnCl_2$ + HCl in Alkohol, oxydirt das entstandene Leukoproduct mit $FeCl_3$ und salzt mit NaBr aus (KEHR-

MANN, KIRINE, *B.* **32**, 2686; KL., *Ж.* **32**, 178; *C.* **1900** II, 117). — Schwarzgrüne stahlglänzende Prismen aus Alkohol. Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol mit gelblichgrüner Farbe. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist blutroth. — Entsprechendes Dichromat $(C_{20}H_{14}N_4)_2Cr_2O_7$. Dunkelgrünes Pulver. Unlöslich in Wasser.

4) ***Phenylendibenzimidazol*** $C_6H_4\left(C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N}>C_6H_4\right)_2$. *B.* Aus o-Phenylendiamin und Phtalsäureanhydrid bei 180° (WALTHER, v. PULAWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 255). — Amorphe Masse. Schmelzp.: über 310°. Unlöslich in den gewöhnlichen Mitteln. — Hydrochlorid. Nadeln, durch Wasser dissociirt. — $C_{20}H_{14}N_4.H_2PtCl_6$. Mikrokrystallinisches Pulver. — Pikrat $C_{32}H_{20}O_{14}N_{10}$. Nadeln.

7. *Tetraaminotetraphenyläthan $C_{26}H_{26}N_4 = (NH_2.C_6H_4)_2CH.CH(C_6H_4.NH_2)_2$ (*S. 1304*).

B. Aus dem entsprechenden Tetranitroproduct durch Zinn und Salzsäure (H. BILTZ, *A.* **296**, 227). — Monokline Prismen (DEEKE) aus Alkohol. Schmelzp.: 272° (corr.). Giebt substantive Azofarbstoffe. — $C_{26}H_{26}N_4.4HCl + SnCl_4$. Nädelchen.

Tetraacetylderivat $C_{34}H_{34}O_4N_4 = (CH_3.CO.NH.C_6H_4)_2CH.CH(C_6H_4.NH.CO.CH_3)_2$. Krystalle aus verdünnter Essigsäure. Schmelzp.: 336—337° (corr.) (B., *A.* **296**, 229).

R. *Basen $C_nH_{2n-28}N_4$ (*S. 1304—1305*).

I. *Verbindungen $C_{22}H_{16}N_4$ (*S. 1304*).

1) *β-**Dinaphtyldihydrotetrazin*** $C_{10}H_7.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.NH}{N\quad N}>C.C_{10}H_7$ (*S. 1304*). *B.* Durch Einwirkung von 50%igem Hydrazinhydrat auf β-Naphtoëthiamid in alkoholischer Lösung neben geringen Mengen eines schwefelhaltigen Körpers (JUNGHAHN, BUNIMOWICZ, *B.* **35**, 3933). — Schmelzp.: 246°.

S. 1305, Z. 3 v. o. statt: „$C_{14}H_{12}N_2O$ (s. d.)“ lies: „$C_{14}H_{12}N_2O_2$ (s. S. 1015)“.

Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-28}N_4$.

Säure $C_{26}H_{20}O_5N_4$ = H₂N·C₆H₃<O·/·N:>C₆(OH)(:O)(CO₂H)·CH[·C₆H₄·NH₂]₂.

Hexamethylderivat, p,p'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan-Dimethylaminooxyphenoxazoncarbonsäure $C_{32}H_{32}O_5N_4 = (CH_3)_2N.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{O}>C_6(OH)(CO_2H)(:O).CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Erwärmen von Gallocyanin mit p,p'-Tetramethyldiaminobenzhydrol und etwas Salzsäure in Alkohol (MÖHLAU, KLOPFER, *B.* **32**, 2158). — Dichlorhydrat $C_{32}H_{32}O_5N_4.2HCl$. Lösung in Wasser blauviolett, in Eisessig kornblumenblau, in verdünnten Säuren fuchsinroth, in conc. Schwefelsäure blau.

S. *Basen $C_nH_{2n-30}N_4$ (*S. 1305*).

2. *Basen $C_{23}H_{16}N_4$ (*S. 1305*).

Homoterephtalendiazoximdibenzenyl $C_{23}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{O.N}{N}>C.C_6H_4.CH_2.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N.O}{N}>C.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1844, Z. 9 v. u.*

4. *Benzal-Bis-phenylpyrazol $C_{25}H_{20}N_4$ = N.N:CH—C(C₆H₅)—CH.CH(C₆H₅).CH—CH:N.N—C.C₆H₅ (*S. 1305*).

4-Benzyliden-Bis-3-phenylpyrazolon(5) $C_{25}H_{20}O_2N_4$ = N.NH.CO—C₆H₅.C—CH.CH(C₆H₅).CH—CO.NH.N—C.C₆H₅. Aus (2 g) Benzalbisbenzoylessigester (Spl. Bd. II, S. 1192) und (0,5 g) Hydrazinhydrat in (25 ccm) absolutem Alkohol beim Erwärmen (RABE,

Elze, *A.* **323**, 108). — Schwach gelblich gefärbte feste Masse. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

***Benzyliden-Bis-1,3-diphenylpyrazolon** $C_{31}H_{24}O_2N_4$ = $\left[\begin{matrix} N.N(C_6H_5).CO \\ C_6H_5.\ddot{C}\text{———————}\dot{C}H- \end{matrix}\right]_2CH.C_6H_5$ (*S. 1305*). {.... (Knorr, Klotz, *B.* **20**, 2548}; D.R.P. 42726; *Frdl.* I, 212).

4-Benzyliden-Bis-1-p-bromphenyl-3-phenylpyrazolon(5) $C_{31}H_{22}O_2N_4Br_2$ = $\left[\begin{matrix} N.N(C_6H_4Br).CO \\ C_6H_5.\ddot{C}\text{———————}\dot{C}H- \end{matrix}\right]_2CH.C_6H_5$. *B.* Aus (2 g) Benzalbisbenzoylessigester (Spl. Bd. II, S. 1192), (1,9 g) p-Bromphenylhydrazin (S. 422) und (25 ccm) absolutem Alkohol beim Erhitzen (30 Stunden) auf 100° (K., E., *A.* **323**, 109). — Schmelzp.: etwa 290° (unter Zersetzung). Löslich in Säuren und Alkalien.

T. *Basen $C_nH_{2n-32}N_4$ u. s. w. (*S. 1306*).

2. *Basen $C_{26}H_{16}N_4$ (*S. 1306*).

2) ***Phenanthrophenofluorindin*** $C_{14}H_8{<}{}^{N}_{NH}{>}C_6H_2{<}{}^{NH}_{N}{>}C_6H_4$. **N-Phenyl-Phenanthrophenofluorindin** $C_{32}H_{20}N_4 = C_{14}H_8{<}{}^{N}_{N(C_6H_5)}{>}C_6H_2{<}{}^{NH}_{N}{>}C_6H_4$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Amino-3-Anilinoflavinduliniumchlorid (S. 974) mit salzsaurem o-Phenylendiamin und Benzoësäure zum Sieden (Kehrmann, Stoffel, *B.* **33**, 405). — Goldglänzende mikroskopische Blättchen. Auf Zusatz von Wasser färbt sich die blaugrüne Lösung in conc. Schwefelsäure kornblumenblau. — $C_{32}H_{21}N_4Cl$. Dunkelmetallgrüne Nadeln (aus viel Alkohol + Salzsäure). Unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung ist grünstichig dunkelblau gefärbt.

2a. Anhydrotolylketamin $C_{27}H_{18}ON_4 = \left[C_6H_4{<}{}^{NH}_{N}{>}C.C_6H_4-\right]_2CO$ s. *Hptw. Bd. IV, S. 1021.*

4a. Diaminobenzhydryl-Naphtophenoxazim $C_{29}H_{22}ON_4$ =

N, O, NH, $CH(C_6H_4.NH_2)_2$

p, p′-Tetramethyldiaminodiphenylmethan-Dimethylnaphtophenoxazimiumchlorid $C_{35}H_{35}ON_4Cl = (CH_3)_2N(Cl){:}C_6H_3{<}{}^{N}_{O}{>}C_{10}H_5.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Erhitzen von Meldolablau (Spl. Bd. II, S. 527) mit p,p′-Tetramethyldiaminobenzhydrol (Spl. Bd. II, S. 658) in Alkohol (Möhlau, *B.* **31**, 2352; M., Klopfer, *B.* **32**, 2157). — Chlorhydrat $C_{35}H_{35}ON_4Cl.HCl$. Dunkelblaues Pulver. Lösung in Wasser blau, in conc. Schwefelsäure blaugrün.

p,p′-Tetramethyldiaminodiphenylmethan-Dimethyloxynaphtophenoxazimiumchlorid $C_{35}H_{35}O_2N_4Cl = (CH_3)_2N(Cl){:}C_6H_3{<}{}^{N}_{O}{>}C_{10}H_4(OH).CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch 3-stdg. Erwärmen von Muscarin (S. 714) mit p,p′-Tetramethyldiaminobenzhydrol (Spl. Bd. II, S. 658) in Alkohol (M., K., *B.* **32**, 2158). — Chlorhydrat $C_{35}H_{35}O_2N_4Cl.HCl$. Dunkelblaues bronceglänzendes Pulver. Lösung in Wasser blau, in Eisessig kornblumenblau, in conc. Schwefelsäue grün.

5a. Dinaphtophenazinfuran $C_{32}H_{16}ON_4$ =

N, N, O, N, N

B. Durch Kochen von 0,8 g 5-Brom-6′-Oxy-5′,6-Dinaphtophenazinoxyd (S. 712) mit einer Lösung von 0,3 g Natrium in 30 ccm Alkohol (Lindenbaum, *B.* **34**, 1058). — Grüngelbe Nadeln aus Nitrobenzol. Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich.

7a. Base $C_{37}H_{26}N_4$ =

Tetramethylderivat $C_{41}H_{34}N_4$ =

$[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH.C_{10}H_5<{}^{N}_{N}>C_{14}H_8$.

$[H_2N.C_6H_4]_2CH-C_{10}H_5(-N=)(-N=)C_{14}H_8$

Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: oberhalb 336°. Fast unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Benzin (NÖLTING, *C.* **1903 I**, 87).

9. Methylen-Bis-1,2-diphenylchinoxalin $C_{41}H_{28}N_4$ = $CH_2<\left\{C_6H_3\begin{matrix}\cdot N:C.C_6H_5\\ -N:C.C_6H_5\end{matrix}\right\}_2$.

B. Aus 3,4,3',4'-Tetraaminodiphenylmethan (S. 947) und Benzil (Spl. Bd. III, S. 221) in Alkohol (J. MEYER, ROHMER, *B.* **33**, 261). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol oder Phenol + Alkohol). Schmelzp.: 245—247°. Leicht löslich in heissem Chloroform und Phenol, sonst schwer löslich. Wird von conc. Salzsäure oder Schwefelsäure intensiv roth gefärbt.

U. *Tetrazan- und Tetrazen-Verbindungen (*S. 1306—1309*).

A. *Tetrazanverbindungen (*S. 1306—1308*).

Eine Anzahl von Hydrotetrazonen sind im Hptw. Bd. IV und Spl. Bd. IV als Oxydationsproducte der zugehörigen Aldehyd-Arylhydrazone registrirt, z. B. Dibenzaldibenzylhydrotetrazon $[C_6H_5.CH:N.N(CH_2.C_6H_5)-]_2$ *bei Benzylhydrazin im Spl. Bd. IV, S. 539 u. s. w.*

S. 1307, Z. 11 v. o. statt: „2156" lies: „2756".

5. *Verbindungen $C_{30}H_{28}O_2N_4$ (*S. 1307*).

S. 1307, Z. 21 und 30 v. o. statt: „Dianisyl...." *lies:* „Dianisal....".

2) **Dehydroanisalphenylhydrazon* $\begin{matrix}CH_3.O.C_6H_4.CH:N.N.C_6H_5\\ C_6H_5.N.HN:C.C_6H_4.O.CH_3\end{matrix}$ (*S. 1307*).

Eine mit der im Hptw. Bd. IV, S. 1307, Z. 30 v. o. aufgeführten Verbindung wahrscheinlich identische Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Isoamylnitrit + Natriumäthylat auf Anisaldehydphenylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 760), neben anderen Producten (BAMBERGER, PEMSEL, *B.* **36**, 68). — Weisse Blättchen. Schmelzp.: 197° bis 198° (corr.).

B. *Tetrazenverbindungen (*S. 1308—1309*).

Vor 1. Dipiperyltetrazon $C_{10}H_{20}N_4$ = $C_5H_{10}>N.N:N.N<C_5H_{10}$ *s. S. 297.*

Vor 1. Tetrazone $C_{12}H_{24}N_4$.

1) ***Di-α-pipekolyltetrazon*** $CH_3.C_5H_9>N.N:N.N<C_5H_9.CH_3$ *s. S. 299.*

2) ***Dimethylpyrrolidintetrazon*** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1238.*

S. 1308, Z. 16 v. u. statt: „180°" lies: „108°".

9. *Diphenyldibenzyltetrazon $C_{26}H_{24}N_4$ = $C_6H_5.CH_2.N(C_6H_5).N:N.N(C_6H_5)(CH_2.C_6H_5)$ (*S. 1309*). *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Benzochinon und schwefelsaurem a-Phenyl-a-Benzylhydrazin (S. 539) in verdünnter wässeriger Lösung (Mc PHERSON, *Am.* **22**, 378). — Farblose Rhomboëder aus Benzol-Ligroïn. Schmelzp.: 145° (unter Zersetzung).

9a. Tetrabenzyltetrazon $C_{28}H_{28}N_4$ = $(C_6H_5.CH_2)_2N.N:N.N(CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Durch Oxydation von a-Dibenzylhydrazin (S. 540) mit HgO in Chloroform (CURTIUS, FRANZEN, *B.* **34**, 558). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 97°.

V. *Basen mit fünf Atomen Stickstoff (*S. 1309—1327.*)

S. 1311, Z. 4 v. o. die Structurformel muss lauten: $C_2H_4N_5.CH_2.CH(CH_3)_2$.

B. *Basen $C_nH_{2n+1}N_5$ (*S. 1312—1315*).

1. *Aminotetrazol $CH_3N_5 = \begin{array}{c} N{-\!\!-}N \\ H_2N.C.NH.N \end{array} = \begin{array}{c} N{-\!\!-}NH \\ H_2N.C.N:N \end{array} = \begin{array}{c} HN{-\!\!-}N \\ HN:C.NH.N \end{array}$ (*S. 1312*) (*siehe auch Spl. Bd. I, S. 847*). *B.* Aus Cyanamid und Stickstoffwasserstoff in wässeriger Lösung bei Gegenwart von HNO_3 (Hantzsch, Vagt, *A.* **314**, 362). — $CH_3N_5.HNO_3$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 174—175° (Zersetzung). Wird beim Umkrystallisiren aus Wasser in Aminotetrazol und HNO_3 zerlegt (H., Smythe, *A.* **314**, 352).

S. 1312, Z. 16 v. u. füge hinzu: Pikrat $CH_3N_5.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 203° (Zersetzung). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Diphenylderivat, 4-Phenyltetrazolonanil(5) $C_{13}H_{11}N_5 = \begin{array}{c} C_6H_5.N{-\!\!-}N \\ C_6H_5.N:C.NH.N \end{array}$. *B.* Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf eine salzsaure Lösung des Amino-Diphenylguanidins (Busch, Bauer, *B.* **33**, 1069). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 162—163°. Zersetzt sich oberhalb 220° unter Aufschäumen und Entwickelung von Carbylamingeruch. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Aether. Indifferent gegen Säuren. In Aetzalkalien mit gelber bis rothgelber Farbe löslich.

Di-tolylderivat, 4-Tolyltetrazolon-Tolil(5) $C_{15}H_{15}N_5 = \begin{array}{c} CH_3.C_6H_4.N{-\!\!-}N \\ CH_3.C_6H_4.N:C.NH.N \end{array}$.

a) Di-o-tolylderivat. *B.* Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Amino-Di-o-tolylguanidin in salzsaurer Lösung (Bu., Ba., *B.* **33**, 1071). — Nadeln. Schmelzp.: 152°.

b) Di-p-tolylderivat. *B.* Durch Zufügen von Natriumnitrit zu salzsauren Lösungen des Amino-Di-p-tolylguanidins (Bu., Ba., *B.* **33**, 1073). — Nadeln. Schmelzp.: 207°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in heissem Benzol und Chloroform.

Benzyl-Aminotetrazol $C_8H_9N_5$.

α-Derivat $\begin{array}{c} N{-\!\!-\!\!-\!\!-}N \\ H_2N.C.N(CH_2.C_6H_5).N \end{array}$. *B.* Entsteht neben wenig α-Dibenzyl-Aminotetrazol (s. u.) beim Kochen von 2 Mol. Aminotetrazol mit 1 Mol. Soda, 2 Mol. Benzylchlorid, Wasser und wenig Alkohol (Thiele, Ingle, *A.* **287**, 253). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 191—192°. Ziemlich löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser, löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien. Geht beim Kochen mit Benzylchlorid in α-Dibenzyl-Aminotetrazol über. Liefert beim Kochen mit Benzylchlorid und Kalilauge + Alkohol β-Dibenzyl-Aminotetrazol (s. u.).

β-Derivat $\begin{array}{c} N{-\!\!-}N \\ C_6H_5.CH_2.NH.C.NH.N \end{array}$? *B.* Entsteht neben wenig β-Dibenzyl-Aminotetrazol (s. u.) bei 6-stdg. Kochen von 10 g Aminotetrazol mit 40 g Benzylchlorid und 50 g KOH + verdünntem Alkohol (Th., I., *A.* **287**, 254). Man verjagt den Alkohol durch Wasserdampf, schüttelt dann mit Aether aus und fällt die alkalische Lösung mit Essigsäure. — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 181°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Säuren und Alkalien.

Dibenzyl-Aminotetrazol $C_{15}H_{15}N_5 = \begin{array}{c} N{-\!\!-\!\!-\!\!-}N \\ C_6H_5.CH_2.NH.C.N(CH_2.C_6H_5).N \end{array}$.

α-Derivat. Das Hydrochlorid scheidet sich aus beim Kochen von 1 Thl. wasserfreiem Aminotetrazol mit 8 Thln. Benzylchlorid (Th., I., *A.* **287**, 255). Beim Kochen von α-Benzyl-Aminotetrazol (s. o.) mit Benzylchlorid (Th., I.). — Mikroskopische Nädelchen aus heissem Wasser; glitzernde Kryställchen aus Aether. Schmelzp.: 88,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in heissem Wasser. — $C_{15}H_{15}N_5.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 208—209°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. — $C_{15}H_{15}N_5.HNO_2$. Niederschlag. Schmelzp.: 108°. — Nitrat. Schmelzp.: 122°. — Sulfat. Schmelzp.: 178°.

Nitrosamin $C_{15}H_{14}ON_6 = C_{15}H_{14}(NO)N_5$. Gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 105° (Th., I.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in N_2 und Dibenzyloxytetrazol.

β-Derivat. *B.* Man kocht 5 g Aminotetrazol mit 15 g KOH + 80 g Benzylchlorid und verdünntem Alkohol 4 Stunden, versetzt nach 2 Stunden mit 10 g KOH und kocht weiter (Th., I., *A.* **287**, 259). Beim Kochen von α-Benzyl-Aminotetrazol mit Benzyl-

chlorid + Alkohol (Th., I.). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 169—170°. Unlöslich in Säuren und Alkalien, schwer löslich in Aether. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ + verdünnter Schwefelsäure entsteht Benzaldehyd.

Nitrosamin $C_{15}H_{14}ON_6 = C_{15}H_{14}(NO)N_5$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. β-Dibenzyl-Aminotetrazol mit 1½ Thl. Isoamylnitrit (Th., I.). — Gelbe Täfelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 97—98°. Wird beim Kochen mit Wasser nicht verändert. Bei der Reduction mit Zinkstaub + Eisessig wird β-Dibenzyl-Aminotetrazol zurückgebildet.

1-Acetyl-4-Phenyltetrazolonanil(5) (vgl. S. 978) $C_{15}H_{13}ON_5 = \begin{matrix} C_6H_5.N\text{———————}N \\ C_6H_5.N{:}C.N(CO.CH_3).N \end{matrix}$.
Wasserhelle Spiesse (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 88—89°. Schwer löslich in Petroleumäther, sonst leicht löslich (Busch, Bauer, *B.* **33**, 1070).

Benzoylaminotetrazol $C_8H_7ON_5 = CH_1(C_7H_5O)N_5$. Pulver. Schmilzt oberhalb 250° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkalien, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether u. s. w. (Thiele, Ingle, *A.* **287**, 234).

2. *Basen $C_2H_5N_5$ (*S. 1312—1315*).

1) ***Guanazol*** $\begin{matrix} C({:}NH).NH \\ NH.C({:}NH) \end{matrix}\!\!>\!NH$ (*S. 1312—1313*). Beim Kochen der wässerigen Chlorhydratlösung mit Dicyandiamid (Spl. Bd. I, S. 800) entsteht Guanazoguanazol (S. 908) (Pellizzari, Roncagliolo, *G.* **31** I, 500).

***Phenylguanazol** $C_8H_9N_5 = \begin{matrix} C({:}NH).NH \\ NH.C({:}NH) \end{matrix}\!\!>\!N.C_6H_5$ (*S. 1313*). Weisse Krystalle. Schmelzp.: 175° (P., R., *G.* 31, I, 477). Durch Erhitzen mit Kalilauge entsteht 1-Phenyl-3-Iminotriazolidon(5) (S. 898). — $(C_8H_9N_5.HCl)_2PtCl_4.2H_2O$. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser.

Nitroso-Phenylguanazol $C_8H_8ON_6 = C_8H_8N_5(NO)$. *B.* Durch Einwirkung von 0,7 g Isoamylnitrit auf 1 g Phenylguanazol (s. o.) in 15 ccm Alkohol (P., R., *G.* 31 I, 482). — Gelbes Pulver. Schmelzp.: gegen 245°. Unbeständig in Wasser. Schwer löslich in Alkohol. Giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaction.

***Methylphenylguanazol** $C_9H_{11}N_5 = \begin{matrix} C({:}NH).N(CH_3) \\ NH\text{——}C({:}NH) \end{matrix}\!\!>\!N.C_6H_5$ (*S. 1313*). *B.* Entsteht als Jodhydrat beim 3-stdg. Erhitzen von Phenylguanazol (5 g) (s. o.) in 20 ccm Methylalkohol mit 8 g CH_3J im geschlossenen Gefäss auf 100° (P., R., *G.* **31** I, 488). — Jodhydrat $C_9H_{11}N_5.HJ$. Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 258°. Giebt mit conc. Kalilauge die freie Base.

Triphenylguanazol, 4-Phenylurazoldianil $C_{20}H_{17}N_5 =$
$\begin{matrix} C({:}N.C_6H_5)\text{——}NH \\ C_6H_5.N\text{————}C({:}N.C_6H_5) \end{matrix}\!\!>\!NH$. *B.* Durch Erhitzen von Aminodiphenylguanidin (Spl. Bd. II, S. 161) auf 180°, neben Anilin und Hydrazinhydrat (Busch, Ulmer, *B.* **35**, 1720). Aus Tetraphenylhydrazodicarbonamidin (S. 991) durch Erhitzen auf ca. 200° oder 1-stdg. Kochen mit conc. Salzsäure, neben Anilin (B., U.). — Wasserhelle Blätter mit $2C_2H_6O$ aus Alkohol. Verwittert an der Luft. Schmilzt alkoholfrei bei 284°. Ziemlich löslich in Aceton, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aether und Benzol. Salpetrige Säure fällt aus der salzsauren Lösung das Nitrosamin (?) als farblosen Niederschlag, der sich leicht zum Triphenyldehydroguanazol (S. 980) oxydirt. Chromsäure oxydirt zu Chinon. Conc. Salzsäure spaltet bei 180° unter Bildung von Anilin und Hydrazin. — $C_{20}H_{17}N_5.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: (unscharf) 127°. Verliert schon bei 100° HCl. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Dimethyltriphenylguanazol $C_{22}H_{21}N_5 = (CH_3)_2(C_6H_5)(C_6H_5.N{:})_2C_2N_3$. *B.* Durch 4-stdg. Kochen von Triphenylguanazol (s. o.) mit CH_3J unter Hg-Verschluss (B., U., *B.* **35**, 1722). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 182°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und Benzol.

Als **Tetraphenylguanazol** $\begin{matrix} C({:}N.C_6H_5).N(C_6H_5) \\ C_6H_5.N\text{———}C({:}N.C_6H_5) \end{matrix}\!\!>\!NH$ *ist wahrscheinlich die sogenannte Wessel'sche Dicarbobase (Hptw. Bd. IV, S. 1224, Z. 23 v. u. und Spl. Bd. IV, S. 891) aufzufassen.* Vgl. B., U., *B.* **35**, 1718.

Tri-p-tolylguanazol $C_{23}H_{23}N_5 = \begin{matrix} C({:}N.C_7H_7).NH \\ C_7H_7.N\text{—}C({:}N.C_7H_7) \end{matrix}\!\!>\!NH$. *B.* Durch Erhitzen von Amino-di-p-tolylguanidin (Spl. Bd. II, S. 268) auf 200°, neben p-Toluidin und Hydrazin

(B., U., *B.* **35**, 1723). Durch Einleiten von H_2S in eine ätherische Lösung von Tri-p-tolyldehydroguanazol (s. u.) (B., U.). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 223° bis 224°. Schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether und Benzol. — $C_{23}H_{23}N_5.HCl$. Nadeln. Schmilzt unscharf gegen 105°. Leicht löslich in Alkohol.

α-Naphtylguanazol $C_{12}H_{11}N_5 = C_2H_4N_4 > N.C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphtylhydrazin Chlorhydrat (Hptw Bd. IV, S. 926) und Dicyandiamid (Spl. Bd. I, S. 300) (R., *G.* **31** I, 510). — Aus siedendem Wasser weisse nadelförmige Krystalle von ausgeprägt basischen Eigenschaften. Schmelzpunkt: 230°. Löslich in warmem Wasser, unlöslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Chloroform. — $C_{12}H_{11}N_5.HCl$. Weisse prismatische Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 273°. Leicht löslich in Wasser.

Tri-β-naphtylguanazol $C_{32}H_{23}N_5 = (C_{10}H_7)(C_{10}H_7.N:)_2C_2H_2N_3$. *B.* Durch Erhitzen des Aminodi-β-naphtylguanidins auf 230° (B., U., *B.* **35**, 1726). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 216°. Schwer löslich. Wird von salpetriger Säure zu einem in Alkohol und Benzol mit tiefblauer Farbe löslichen Azokörper oxydirt.

Monoacetylphenylguanazol $C_{10}H_{11}ON_5 + 2H_2O = C_8H_8N_5(CO.CH_3).2H_2O$. *B.* Aus Phenylguanazol (4 g) (S. 979) und Acetanhydrid (10 ccm) in der Kälte (Pellizzari, Roncagliolo, *G.* **31** I, 478). — Prismen (aus Wasser). Verliert an der Luft sein Krystallwasser. Schmelzp.: 244°. Löslich in warmem Wasser und warmem Alkohol, fast unlöslich in Aether. Durch Säuren und Basen leicht verseifbar.

Diacetylphenylguanazol $C_{12}H_{13}O_2N_5 = C_8H_7N_5(CO.CH_3)_2$. *B.* Aus dem Monoacetylproduct (s. o.) oder aus Phenylguanazol selbst (S. 979) durch Acetanhydrid (P., R., *G.* **31** I, 479). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 212°. Nadeln (aus sehr verdünnter Essigsäure) mit 4 sehr leicht abspaltbaren Mol. H_2O. Wird beim Kochen mit verdünnter Salzsäure verseift.

Diacetyltriphenylguanazol (vgl. S. 979) $C_{24}H_{21}O_2N_5 = (C_6H_5)(C_6H_5.N:)_2C_2N_3(CO.CH_3)_2$. Krystallaggregate aus Eisessig. Schmelzp.: 218°. Schwer löslich (Busch, Ulmer, *B.* **35**, 1722).

Diacetyltri-p-tolylguanazol (vgl. S. 979—980) $C_{27}H_{27}O_2N_5 = (CH_3.C_6H_4)(CH_3.C_6H_4.N:)_2C_2N_3(CO.CH_3)_2$. Krystallkörner aus Benzol-Ligroïn. Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Aether und Ligroïn (B., U., *B.* **35**, 1724).

Tetracetylphenylguanazol $C_{16}H_{17}O_4N_5 = C_8H_5N_5(CO.CH_3)_4$. *B.* Aus dem Diacetylderivat (s. o.) bei etwa 2-stdg. Kochen mit wenig Acetanhydrid (P., R., *G.* **31** I, 480). — Nadeln. Schmelzp.: 157°. Bildet an feuchter Luft, sowie beim Umkrystallisiren aus Wasser, langsamer auch aus Alkohol, das Diacetylderivat zurück.

Benzylidenphenylguanazol $C_{15}H_{13}N_5 = $ N:C—(C₆H₅)CH—N / HN ... C(:NH) >NC₆H₅. *B.* Aus 2 g Phenylguanazol (S. 979) in 20 ccm warmem Alkohol mittels 2,34 g Benzaldehyd (Pellizzari, Roncagliolo, *G.* **31** I, 481). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 228°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich, auch in der Wärme, in Alkohol, Aether und Chloroform. Wird durch verdünnte Mineralsäuren schon in der Kälte in seine Componenten zersetzt.

S. 1315, Z. 29 v. o. füge hinzu: Thiele, Manchot, A. **303***, 43. — Schmelzp.: 263°.*

C. *Basen $C_nH_{2n-1}N_5$ (*S. 1315—1318*).

Vor 1. Dehydro-Guanazol $C_2H_3N_5 = \frac{N{=\!=}N}{HN:C.NH.C:NH}$.

Triphenyldehydroguanazol $C_{20}H_{15}N_5 = \frac{N \qquad N}{C_6H_5.N:C.N(C_6H_5).C:N.C_6H_5}$. *B.* Durch Oxydation von Triphenylguanazol (S. 979) mittels salpetriger Säure, Bromwasser, Permanganat, Kaliumbichromat, oder Kochen der alkoholischen Lösung mit HgO (Busch, Ulmer, *B.* **35**, 1721). — Schwarzbraune Nadeln. Schmelzp.: 192°. Lösung in Aether dunkelviolettroth.

Tri-p-tolyldehydroguanazol $C_{23}H_{21}N_5 = (CH_3.C_6H_4)(CH_3.C_6H_4.N:)_2C_2N_3$. *B.* Durch Eintragen von Natriumnitritlösung in eine alkoholische Lösung von salzsaurem Tri-p-tolylguanazol (S. 979—980) (B., U., *B.* **35**, 1724). — Dunkelbraune, metallglänzende Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 178°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol mit blauer bis violettblauer Farbe. Wird von conc. Salzsäure zerstört, von H_2S zu Tri-p-tolylguanazol reducirt.

1. *Basen $C_3H_5N_5$ (*S. 1316*).

1) ***Formoguanamin, Diaminocyanurwasserstoff, Diaminokyanidin*** $HC<^{N.C(NH_2)}_{N:C(NH_2)}>N$ (*S. 1316*). *B.* Durch Schütteln von Chlorocyanurdiamid (Spl. Bd. I, S. 801) mit rauchender Jodwasserstoffsäure + PH_4J, neben Ammelin (Spl. Bd. I, S. 801) (DIELS, *B.* **32**, 694, 1219). — Nädelchen (aus 20 Thln. siedendem Wasser). Schmelzp.: 329° (corr.) unter Zersetzung. — *Chlorhydrat Nadeln (aus conc. Salzsäure). Leicht löslich in Wasser. $HgCl_2$-Doppelsalz. Mikroskopische Nädelchen aus Wasser. — *Platinsalz. Gelbrothe Prismen. — Silbersalz. Gezackte Spiesse (aus sehr verdünnter Salpetersäure).

Diaminochlorcyanurwasserstoff, Chlorcyanurdiamid $CCl<^{N.C(NH_2)}_{N:C(NH_2)}>N$ *siehe Hptw. Bd. I, S. 1447 und Spl. Bd. I, S. 801.*

Amino-Methylamino-Chlorcyanurwasserstoff $C_4H_6N_5Cl = C_3N_3Cl(NH_2)(NH.CH_3)$. *B.* Durch Einwirkung von wässeriger Methylaminlösung auf Chlorcyanurdiamid (Spl. Bd. I, S. 801) (DIELS, *B.* **32**, 697). — Rhombische Täfelchen (aus Aceton oder Eisessig), die ½ Mol. H_2O enthalten, das sie bei 130° abgeben. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aceton. In warmer verdünnter Salzsäure unter Bildung von Methylammelin löslich.

Bismethylamino-Chlorcyanurwasserstoff $C_3N_3Cl(NH.CH_3)_2$ *siehe Hptw. Bd. I, S. 1447, Z. 10 v. u.*

Amino-Aethylamino-Chlorcyanurwasserstoff $C_5H_8N_5Cl = C_3N_3Cl(NH_2)(NH.C_2H_5)$. *B.* Durch Einwirkung von conc. wässerigem Ammoniak auf Cyanuräthylaminodichlorid (S. 906) bei 60–70° (D., *B.* **32**, 700). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 177° (corr.). Ziemlich löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aceton und $CHCl_3$. Liefert bei 3–4-stdg. Erhitzen mit 33%iger Methylaminlösung auf 120–125° Methyläthylmelamin (Spl. Bd. I, S. 801).

Methylamino-Aethylamino-Chlorcyanurwasserstoff $C_6H_{10}N_5Cl = C_3N_3Cl(NH.CH_3)(NH.C_2H_5)$. *B.* Durch Schütteln von Cyanurmethylaminodichlorid (S. 906) mit wässeriger Aethylaminlösung (D., *B.* **32**, 701). — Spindelförmige Krystalle aus Eisessig, die von 225° an sintern und bei 238° (corr.) schmelzen. Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in heissem Alkohol, Aceton und Benzol. Wird von conc. wässerigem Ammoniak bei 100° in Methyläthylmelamin (Spl. Bd. I, S. 801) übergeführt.

Diphenylformoguanamin $C_{15}H_{13}N_5 = \begin{matrix} C_6H_5.N.C(:N.C_6H_5).NH \\ HC:N\text{———}C:NH \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} C_6H_5.N.C(:N.C_6H_5).N \\ HC:N\text{———}C.NH_2 \end{matrix}$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von α-Diphenylguanylguanidin (Hptw. Bd. II, S. 353) mit wasserfreier Ameisensäure (CRAMER, *B.* **34**, 2598). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 208°. Kaum löslich in Wasser, leicht in verdünnten Säuren. — $(C_{15}H_{13}N_5.HCl)_2PtCl_4$. Prismen aus Wasser.

Di-o-tolylformoguanamin $C_{17}H_{17}N_5 = C_3H_3N_5(C_7H_7)_2$. *B.* Durch Kochen von Di-o-tolylbiguanid mit Ameisensäure (C., *B.* **34**, 2600). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 255°.

Di-p-tolylformoguanamin $C_{17}H_{17}N_5 = C_3H_3N_5(C_7H_7)_2$. Schmelzp.: 222° (C., *B.* **34**, 2601).

Ditoluylendiaminocyanurchlorid $Cl(CN)_3(NH.C_7H_6.NH_2)_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 606.*

Bis-Acetaminocyanurwasserstoff, Diacetylformoguanamin $C_7H_9O_2N_5 = N_3C_3H(NH.CO.CH_3)_2$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von Diaminocyanurwasserstoff mit Essigsäureanhydrid (DIELS, *B.* **32**, 695). — Krystallinische Flocken (aus Wasser oder Aceton).

2) ***Hydrazinocyanurwasserstoff*** $CH<^{N.C(NH.NH_2)}_{N\text{———}CH}>N$. **Phenylhydrazincyanurchlorid** $N_3Cl_2C_3.N_2H_2C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 743.*

2. *Basen $C_4H_7N_5$ (*S. 1316–1317*).

1) ****Acetoguanamin, Diamino-Methyl-Kyanidin*** $CH_3.C<^{N.C(NH_2)}_{N.C(NH_2)}>N = CH_3.C<^{NH.C(:NH)}_{N-C(NH_2)}>N$ (*S. 1316–1317*). Hydrolyse des *Chlorhydrats: WOOD, *Soc.* **83**, 576.

Derivate *s. Hptw. Bd. I, S. 1456 u. Spl. Bd. I, S. 802–803.*

Acetyldiphenylacetoguanamin $C_{18}H_{17}ON_5 = \begin{matrix} C_6H_5.N.C(:N.C_6H_5).N \\ CH_3.C:N\text{———}C.NH.CO.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Erwärmen von α-Diphenylguanylguanidin (Hptw. Bd. II, S. 353) mit Essigsäureanhydrid bis zur Lösung (CRAMER, *B.* **34**, 2599). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 217°. Leicht löslich in Alkohol und Säuren, unlöslich in Wasser und Alkalien

Acetyldi-o-tolylacetoguanamin $C_{20}H_{21}ON_5 = (CH_3)(C_7H_7)_2C_3H_4ON_5$. *B.* Aus Di-o-tolylbiguanid und Essigsäureanhydrid (C., *B.* **34**, 2600). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 191°.

2) ***2,4,5-Triaminopyrimidin*** $H_2N.C\!<\!{N - CH \atop N.C(NH_2)}\!>\!C.NH_2$. **6-Oxy-2,4,5-Triaminopyrimidin** $C_4H_7ON_5 = H_2N.C\!<\!{N{=}C(OH) \atop N.C(NH_2)}\!>\!C.NH_2$. *B.* Durch Reduction des Isonitrosoderivats vom 6-Oxy-2,4-Diaminopyrimidin (S. 908) mit wässeriger Schwefelammoniumlösung (W. TRAUBE, *B.* **33**, 1377). — Krystallpulver. Die Lösungen färben sich an der Luft intensiv violett. Geht durch Kochen mit Ameisensäure in Guanin (Spl. Bd. III, S. 708) über. Physiologische Wirkung: STEUDEL, *H.* **32**, 289. — $C_4H_7ON_5.H_2SO_4 + H_2O$. Nädelchen. Wird bei 130° wasserfrei. Schwer löslich in Wasser (W. T.).

3) ***2,4,6-Triaminopyrimidin*** $\begin{matrix} N.C(NH_2):N \\ NH_2.\ddot{C}.CH \quad \dot{C}.NH_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 2,4,6-Trichlorpyrimidin (S. 550) mit alkoholischem Ammoniak auf 215° (GABRIEL, *B.* **34**, 3363). — Prismen aus Alkohol. Sintert bei ca. 242°, schmilzt bei 245—246°. Sehr leicht löslich in Wasser mit alkalischer Reaction. — $C_4H_7N_5.2HCl$. Säulen. — $(C_4H_7N_5.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Nadeln. — Pikrat $C_4H_7N_5.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln.

5-Nitro-2,4,6-Triaminopyrimidin $C_4H_6O_2N_6 = \begin{matrix} N.C(NH_2):N \\ NH_2.\ddot{C}.C(NO_2):\dot{C}.NH_2 \end{matrix}$. *B.* Man trägt 5 g 2,4,6-Triaminopyrimidin in 20 ccm entrötheter rauchender Salpetersäure ein, fügt 20 ccm conc. Schwefelsäure hinzu und erhitzt 5 Minuten auf ca. 50°; darauf verdünnt man mit Wasser (G., *B.* **34**, 3364). — Schwach gelbliche Nadeln aus Eisessig, die bei 270° noch nicht schmelzen. Löslich in warmer verdünnter Salzsäure. — Das Hydrochlorid wird durch Wasser dissociirt.

4) ***Base*** $N\!<\!{CH.N.C(NH_2) \atop CH_2.N — CH_2}\!>\!N$. *Als* Imid eines Oxydiketoderivats *kann das* Urazoguanazol (S. 907—908) *aufgefasst werden.*

3. *Basen $C_5H_9N_5$ (*S. 1317*).

2) ***4-Methyl-2,5,6-Triaminopyrimidin*** $H_2N.C\!<\!{N.C(CH_3) \atop N:C(NH_2)}\!>\!C.NH_2$. *B.* Aus 4-Methyl-2,6-Diamino-5-Nitropyrimidin (S. 909) durch $SnCl_2$ und rauchende Salzsäure auf dem Wasserbade (GABRIEL, COLMAN, *B.* **34**, 1255). — Nädelchen aus Wasser, Säulen aus Alkohol. Schmelzp.: 243° (unter Zersetzung). In Wasser mit stark alkalischer Reaction löslich. Liefert mit siedender Ameisensäure eine Formylverbindung (s. u.).

Formylderivat $C_6H_9ON_5 = N_2C_4(CH_3)(NH_2)_2(NH.CHO)$. *B.* Aus der Triaminoverbindung durch siedende Ameisensäure (G., C., *B.* **34**, 1256). — Nadeln. Sintert bei 240—270° unter Sublimation. Sehr wenig löslich in absolutem Alkohol. In Wasser mit alkalischer Reaction leicht löslich. Ist in 10%iger Salzsäure zuerst löslich, scheidet dann aber Nadeln des Chlorhydrats ab. Liefert bei 300° 6-Methyl-2-Aminopurin (S. 988).

D. *Basen $C_nH_{2n-3}N_5$ (*S. 1318*).

Desoxyguanin, 2-Amino-1,6-Dihydropurin $C_5H_7N_5 = \begin{matrix} HN—CH_2 \\ NH_2.\dot{C} \quad \dot{C}.NH \\ \ddot{N}—\ddot{C}—N \end{matrix}\!>\!CH$. *B.* Durch elektrolytische Reduction des Guanins (Spl. Bd. III, S. 708) in 60%iger Schwefelsäure bei 16—20° (TAFEL, ACH, *B.* **34**, 1171). — Nädelchen aus Wasser. Färbt sich gegen 200° dunkler und zersetzt sich bei 204° völlig. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Leicht oxydirbar. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung dunkelbraunroth. Nimmt aus der Luft CO_2 auf. Reagirt alkalisch. Wird von Brom in Eisessig zu 2-Aminopurin (S. 985) oxydirt. — Neutrales Hydrochlorid $C_5H_7N_5.HCl$. Blättchen aus Wasser. Löslich in 1,4—1,5 Thln. siedendem bezw. 16,9 Thln. Wasser von 0°. Sehr wenig löslich in heissem Alkohol. — Saures Hydrochlorid $C_5H_7N_5.2HCl$. Säulen. Wird von Wasser theilweise zerlegt. — Platinsalz. Mikroskopische Nädelchen. Schwer löslich in Wasser. — Neutrales Sulfat $(C_5H_7N_5)_2H_2SO_4 + H_2O$. Krystallkörner aus Wasser. Wird bei 100° wasserfrei. Färbt sich gegen 255° dunkel, schmilzt bei ca. 267° unter völliger Zersetzung. Löslich in 15—16 Thln. siedendem Wasser, fast unlöslich in heissem Alkohol. — Saures Sulfat $C_5H_7N_5.H_2SO_4$. Prismen. Löslich in 3 Thln. siedendem Wasser, noch leichter

löslich in heisser verdünnter Schwefelsäure. — Neutrales Acetat $C_6H_7N_5.C_2H_4O_2$. Säulen oder Platten aus Wasser. Färbt sich gegen 217° dunkel, schmilzt unter Aufblähen bei 222°. Leicht löslich in heissem Wasser. — Saures Pikrat $C_6H_7N_5.2C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Rhomboëder. Löslich in 200—250 Thln. siedendem Wasser.

E. *Basen $C_nH_{2n-5}N_5$ (*S. 1318—1326*).

Vor I. 4,5-Azimino-Pyrimidin $C_4H_3N_5$ = N=CH, HC C.NH, N—C—N >N.

1,3-Dimethyl-2,6-Dioxy-4,5-Aziminopyrimidin $C_6H_7O_2N_5$ = CH$_3$.N—CO, OC C.NH, CH$_3$.N—C—N >N.
B. Durch Zufügen von Natriumnitrit zu einer Lösung des 1,3-Dimethyl-2,6-Dioxy-4,5-Diaminopyrimidins (S. 907) in genau 1 Mol.-Gew. Salzsäure (W. TRAUBE, *B.* **33**, 3056). — Prismen aus Wasser. Ziemlich schwer löslich in Wasser, noch schwerer in Alkohol.

I. *Basen $C_5H_5N_5$ (*S. 1318—1326*).

1) ****Adenin, 6-Aminopurin**** N=C.NH$_2$, HC C.NH, N—C—N >CH + 3H$_2$O (*S. 1318 ff.*). *V.* In menschlichen Fäces (KRÜGER, SCHITTENHELM, *H.* **35**, 159). — *B.* {.... Dichloradenin .... HJ .... PH$_4$J (E. FISCHER, ...}; D.R.P. 96927; *C.* **1898** II, 287). Bei der Selbstgährung der Hefe (KUTSCHER, *H.* **32**, 65). — Isolirung aus Harn: KR., SALOMON, *H.* **26**, 355. — Löslich in ca. 40 Thln. siedendem Wasser (TAFEL, ACH, *B.* **34**, 1178). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung entstehen aus 1 Mol. Adenin 2 Mol. Harnstoff (JOLLES, *J. pr.* [2] **62**, 67). Physiologisches Verhalten: MINKOWSKI, *A. Pth.* **41**, 406; SCH., *A. Pth.* **47**, 432.

***2,8-Dichloradenin, 2,8-Dichlor-6-Aminopurin** $C_5H_3N_5Cl_2$ = N=C.NH$_2$, ClC C—N, N—C.NH >CCl (*S. 1319*). {.... (E. FISCHER, *B.* **30**, 2239}; D.R.P. 96926; *C.* **1898** II, 236).

***Methyladenin** $C_6H_7N_5$ (*S. 1319—1320*). b) *7-Methyladenin N=C.NH$_2$, HC C.N(CH$_3$), N—C——N >CH (*S. 1320*). {*B.* .... 2,8-Dichlor-6-Amino-7-Methylpurin .... (E. FISCHER, ...}; D.R.P. 99569; *C.* **1899** I, 462).

9-Phenyladenin $C_{11}H_9N_5$ = N=C.NH$_2$, HC C——N, N—C.N(C$_6$H$_5$) >CH. *B.* Durch Reduction von 2,8-Dichlor-6-Amino-9-Phenylpurin (S. 984) mit HJ + PH$_4$J (FOURNEAU, *B.* **34**, 115). — Tafeln. Schmelzp.: 245—246° (corr.). Sublimirbar. Ziemlich schwer löslich in heissem Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol. — Hydrochlorid. Kryställchen (und mikroskopische sechsseitige Tafeln oder Prismen) aus conc. Salzsäure. — Gold- und Platin-Salz. Gelbe Nadeln aus verdünnter Salzsäure.

***2,8-Dichlor-6-Amino-Methylpurin** $C_6H_5N_5Cl_2$ (*S. 1321—1322*). a) *7-Methylderivat N=C.NH$_2$, ClC C.N(CH$_3$), N—C——N >CCl (*S. 1321*). {*B.* .... 2-Chlor-8-Oxy-6-Amino-7-Methylpurin .... $POCl_3$ (E. FISCHER, ...}; D.R.P. 99569; *C.* **1899** I, 462).

b) *9-Methylderivat N=C.NH$_2$, ClC C——N, N—C.N(CH$_3$) >CCl (*S. 1321*). *B.* Durch Erhitzen von 9-Methyl-2,6,8-Trichlorpurin (Spl. Bd. I, S. 749—750) mit alkoholischem Ammoniak auf 100°, neben etwas 2,6-Dichlor-8-Amino-9-Methylpurin (?) (S. 987) (E. FISCHER, *B.* **32**, 267)

2,8-Dichlor-6-Amino-9-Phenylpurin $C_{11}H_7N_5Cl_2$ = N=C.NH$_2$ | ClC C——N | N—C.N(C$_6$H$_5$) >CCl. *B.* Neben kleinen Mengen 2,6-Dichlor-8-Amino-9-Phenylpurin (S. [illegible]) und 9-Phenyl-6,8-Diamino-2-Chlorpurin (S. [illegible]), durch 2-stdg. Schütteln von 4 g 9-Phenyl-2,6,8-Trichlorpurin (S. [illegible]) mit 80 ccm bei gewöhnlicher Temperatur gesättigtem alkoholischem Ammoniak auf 60° ([illegible], *B.* **34**, 114). Durch 2½-stdg. Erhitzen von 2-Chlor-6-Amino-8-Oxy-9-Phenylpurin (S. [illegible]) mit $POCl_3$ auf 140° (F.). — Prismen aus Essigester. Schmelzp.: 285° (corr.). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Nur schwach basisch. Wird von HJ + PH_4J zu 9-Phenyladenin (S. 884) reducirt. Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 130° entsteht 6-Amino-2,8-Dioxy-9-Phenylpurin (S. [illegible]).

***2-Chlor-6-Amino-8-Oxypurin** $C_5H_4ON_5Cl$ = N=C.NH$_2$ | ClC C.NH | N—C NH >CO (*S. 1322*). | .... (E. FISCHER, ACH, ...|; D.R.P. 96926; *C.* **1898** II, 236.

***2-Amino-6-Oxy-7-Methylpurin, 7-Methylguanin, Epiguanin** $C_6H_7ON_5$ = NH—CO | H$_2$N.C C.N(CH$_3$) | N——C——N >CH (*S. 1322*). *Vgl. auch Episarkin, Spl. Bd. III, S. 709.* *V.* Im Harn (KRÜGER, *J. Th.* **24**, 679; K., SALOMON, *H.* **24**, 387; **26**, 355, 389). — |*B.* .... (E. FISCHER, ...|; D.R.P. 96926; *C.* **1898** II, 236). — Prismen. Leicht löslich in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure, schwerer in verdünnter Salpetersäure. Hinterlässt beim Eindampfen mit Salpetersäure (D: 1,4) einen gelben Fleck, der mit Natronlauge orangeroth wird, beim Eindampfen mit Salzsäure und Kaliumchlorat einen weissen Rückstand, der sich in einer Ammoniak-Atmosphäre violettroth färbt (K., S., *H.* **24**, 387). Geht durch Einwirkung von salpetriger Säure in 7-Methylxanthin (Spl. Bd. III, S. 701) über (K., S., *H.* **26**, 389). — **Chloroplatinat.** Prismen. — **Chloraurat.** Nadeln. — **Pikrat** $C_6H_7ON_5.C_6H_3O_7N_3$. Zersetzt sich bei 257° (uncorr.). Löslich in 2740 Thln. Wasser von 18°.

***2-Chlor-6-Amino-8-Oxy-Methylpurin** $C_6H_6ON_5Cl$ (*S. 1323*). a) ***7-Methylderivat** N=C.NH$_2$ | ClC C.N(CH$_3$) | N—C——NH >CO + H_2O (*S. 1323*). |*B.* .... 2,6-Dichlor-8-Oxy-7-Methylpurin .... alkoholischem Ammoniak (E. FISCHER, ...|; D.R.P. 99569; *C.* **1899** I, 462).

b) ***9-Methylderivat** N=C.NH$_2$ | ClC C——NH | N—C.N(CH$_3$) >CO (*S. 1323*). Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht 9-Methyl-6,8-Dioxy-2-Chlorpurin (S. 924) (E. FISCHER, ACH, *B.* **32**, 251).

***Aminooxydimethylpurin** $C_7H_9ON_5$ (*S. 1323*). a) ***6-Amino-2-Oxy-3,7-Dimethylpurin** N——C.NH$_2$ | CO C.N(CH$_3$) | N(CH$_3$).C——N >CH + $3H_2O$ (*S. 1323*). *B.* |.... (E. FISCHER, ...|; D.R.P. 97577; *C.* **1898** II, 528).

b) ***2-Amino-6-Oxy-1,7-Dimethylpurin, 1,7-Dimethylguanin** CH$_3$.N—CO | H$_2$N.C C.N(CH$_3$) | N—C——N >CH + $2H_2O$ (*S. 1323*). Während Guanin (Spl. Bd. III, S. 708) und 7-Methylguanin (s. o.) beim Erhitzen mit Alkali auf 100° recht beständig sind, wird das 1,7-Dimethylguanin hierbei leicht zerstört (E. F., *B.* **31**, 3270).

***8-Chlor-6-Amino-2-Oxy-3,7-Dimethylpurin** $C_7H_8ON_5Cl + 3H_2O$ = N——C.NH$_2$ | CO C.N(CH$_3$) | N(CH$_3$).C——N >CCl + $3H_2O$ (*S. 1323—1324*). |.... (E. FISCHER, ...|; D.R.P. 97577; *C.* **1898** II, 528).

2-Chlor-6-Amino-8-Oxy-9-Phenylpurin $C_{11}H_8ON_5Cl$ = N=C.NH₂ / ClC C—NH>CO / N—C.N(C_6H_5)

B. Neben 6-Chlor-2-Amino-8-Oxy-9-Phenylpurin (S. 987), durch 6-stdg. Erhitzen von 2 g 9-Phenyl-8-Oxy-2,6-Dichlorpurin (S. 922) mit 50 ccm alkoholischem Ammoniak auf 145° (FOURNEAU, *B.* **34**, 116). — Zersetzt sich gegen 345°, ohne zu schmelzen. Ziemlich leicht löslich in heisser Salzsäure. Giebt mit $POCl_3$ bei 140° 2,8-Dichlor-6-Amino-9-Phenylpurin (S. 984). Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 125° entsteht 6-Amino-2,8-Dioxy-9-Phenylpurin (s. u.).

***Aminodioxypurin** $C_5H_5O_2N_5$ (*S. 1324*). a) *2-Amino-6,8-Dioxypurin HN—CO / H_2N.C C.NH>CO / N—C.NH (*S. 1324*). {.... (E. FISCHER, ...}; D.R.P. 95062; *C.* **1898** I, 541). Durch 2-stdg. Erhitzen von 6-Chlor-2-Amino-8-Oxypurin (S. 986) mit rauchender Salzsäure auf 120—130° (E. FISCHER, *B.* **31**, 2621). — Geht beim Kochen mit $POCl_3$ + PCl_5 in 6-Chlor-2-Amino-8-Oxypurin über (E. F., *B.* **31**, 2620).

***Aminodioxymethylpurin** $C_6H_7O_2N_5$ (*S. 1324*). c) 6-Amino-2,8-Dioxy-3-Methylpurin N=C.NH₂ / OC C.NH>CO / H_3C.N—C.NH. *B.* Durch Erhitzen von 3-Methyl-2,8-Dioxy-6-Chlorpurin (S. 924) mit Ammoniak auf 135—140° (E. F., ACH, *B.* **32**, 3738). — Undeutlich krystallinisches Pulver, das sich beim Erhitzen zersetzt, ohne zu schmelzen. Ziemlich schwer löslich in heissem Wasser. Wird von warmer Salpetersäure rasch zerstört. Giebt die Murexidreaction (vgl. Spl. Bd. I, S. 747) stark. — Chlorhydrat. Nadeln (aus 20 Thln. 5%iger Salzsäure). — Goldsalz. Nadeln. — Sulfat. Nadeln oder Spiesse. Leicht löslich. — Kalium- und Natrium-Salz. Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Laugen.

***6-Amino-2,8-Dioxy-3,7-Dimethylpurin** $C_7H_9O_2N_5$ = N=C.NH₂ / OC C.N(CH_3)>CO / N(CH_3).C—NH (*S. 1324—1325*). {.... (E. FISCHER, ...}; D.R.P. 96926; *C.* **1898** II, 286).

6-Amino-2,8-Dioxy-9-Phenylpurin $C_{11}H_9O_2N_5$ = N=C.NH₂ / OC C—NH>CO / HN—C.N(C_6H_5). *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 2,8-Dichlor-6-Amino-9-Phenylpurin (S. 984) mit der 15-fachen Menge conc. Salzsäure auf 130° (FOURNEAU, *B.* **34**, 115). Durch Erhitzen von 2-Chlor-6-Amino-8-Oxy-9-Phenylpurin (s. o.) mit conc. Salzsäure auf 125° (Fo.). — Nadeln. Färbt sich gegen 285° und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur unter Gasentwickelung. Schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkalien und heissen verdünnten Säuren. Bei der Einwirkung von $NaClO_3$ + HCl entsteht ein chlorhaltiger Körper vom Schmelzpunkt: 210°. — Chlorhydrat. Spiessartige Nadeln. — Platinsalz. Nädelchen. — Goldsalz. Prismen.

2) ***2-Aminopurin*** N=CH / NH_2.C C.NH>CH / N—C—N. *B.* Durch Oxydation von Desoxyguanin (S. 982) mit Brom in kaltem Eisessig, neben einer in Wasser ziemlich leicht löslichen Base, deren Sulfat in Wasser schwer löslich ist (TAFEL, ACH, *B.* **34**, 1175). — Nadeln (mit 1 H_2O aus Wasser). Kugelige Krystalldrusen aus Alkohol. Wird bei 100° wasserfrei. Löslich in weniger als 3 Thln. siedendem Wasser bezw. 120 Thln. Wasser von 18°, ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol. Reagirt auf Lackmus kaum alkalisch. Löslich in verdünnten Alkalien und Mineralsäuren. Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht 2-Oxypurin (S. 919). — Pikrat $C_5H_5N_5.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Löslich in ca. 230 Thln. siedendem Wasser.

2-Amino-7-Methylpurin $C_6H_7N_5$ = N=CH / H_2N.C C.N(CH_3)>CH / N—C—N. *B.* Durch 3-stdg. Er-

hitzen von 7-Methyl-2-Jodpurin (S. 918) mit alkoholischem Ammoniak auf 145—150° (E. Fischer, B. 31, 2555). Durch 4-stdg. Erhitzen von 7-Methyl-2-Chlorpurin (S. 918) mit alkoholischem Ammoniak auf 145—150° (E. F., B. 31, 2557). — Nädelchen oder Blättchen aus Wasser; seideglänzende Nadeln aus 80°/₀igem Alkohol, die an der Luft trübe werden. Erweicht gegen 270° und schmilzt bei 283° (corr.) unter Zersetzung. Leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in siedendem Alkohol und Benzol. — Hydrochlorid. Blättchen. Sehr leicht löslich in verdünnter Salzsäure. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Nadeln (aus ziemlich viel heissem Wasser). Schwer löslich. — Goldsalz. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in warmer verdünnter Salzsäure. — Nitrat. Schmale, oft büschelförmig verwachsene Prismen, die sich bei längerer Berührung mit der Mutterlauge in derbe durchsichtige Krystalle umwandeln.

2(?)-Amino-9-Methylpurin $C_6H_7N_5$ = N=CH / $H_2N.C$ C——N / N—C.N(CH_3) >CH. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von 9-Methyl-2(?)-Chlorpurin (S. 918) mit alkoholischem Ammoniak auf 150° (E. F., B. 31, 2570). — Büschelförmige Nadeln aus weniger als 2 Thln. Wasser, grosse, unregelmässig ausgebildete Prismen aus 6—8 Thln. Alkohol. Beginnt bei 235° zu sintern, schmilzt bei 247° (corr.) und destillirt bei höherer Temperatur grösstentheils unzersetzt. Ziemlich schwer löslich in heissem Chloroform und Benzol. — Hydrochlorid. Blättchen (aus 20°/₀iger Salzsäure). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Platinsalz. Federartige Krystallaggregate, die sich beim Kochen mit der Mutterlauge in schwer lösliche Prismen oder Nadeln umwandeln. — Oxalat. Krystalle. Leicht löslich in warmem Wasser. — Silbersalz. Nädelchen (aus verdünnter Salpetersäure).

6-Chlor-2-Amino-7-Methylpurin $C_6H_6N_5Cl$ = N=CCl / $H_2N.C$ C.N(CH_3) / N—C——N >CH. *B.* Beim Erhitzen von 5 Thln. 7-Methyl-2,6-Dichlorpurin (S. 918) mit 200 Vol. Thln. halb gesättigtem alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Gefäss auf 85—90° (Boehringer & Söhne, D.R.P. 96926; C. 1898 II, 236). — Nädelchen. Schmilzt gegen 276° unter Gasentwickelung. Löslich in ca. 70 Thln. siedendem Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Wasser und heissem Alkohol. Löst sich leicht in Mineralsäuren und bildet gut krystallisirende Salze.

2-Amino-6-Oxypurin NH.CO / $H_2N.C$ C.NH / N—C—N >CH s. **Guanin**, *Hptw. Bd. III, S. 965 und Spl. Bd. III, S. 708.*

6-Chlor-2-Amino-8-Oxypurin $C_5H_4ON_5Cl$ = N=CCl / $H_2N.C$ C.NH / N—C.NH >CO. *B.* Durch 15 Minuten langes Kochen von 2-Amino-6,8-Dioxypurin (S. 985) mit der 50-fachen Menge $POCl_3$ und der fünffachen Menge PCl_5 (E. Fischer, B. 31, 2620). — Mikroskopische, vielfach büschelförmig vereinigte Nädelchen. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in heissem Wasser und Alkohol, löslich in einem Gemisch von 100 ccm siedendem Wasser und 4 ccm Ammoniak. Geht beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 120° bis 130° in 2-Amino-6,8-Dioxypurin über. Bei der Einwirkung von HJ + PH_4J bei 100° entsteht 6-Jod-2-Amino-8-Oxypurin (s. u.).

6-Jod-2-Amino-8-Oxypurin $C_5H_4ON_5J$ = N=CJ / $H_2N.C$ C.NH / N—C.NH >CO. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von 6-Chlor-2-Amino-8-Oxypurin (s. o.) mit der zehnfachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure und PH_4J auf 100° (E. F., B. 31, 2621). — Körniges Pulver (aus heissem verdünnten Ammoniak). Sehr wenig löslich.

2-Amino-6-Oxy-7-Methylpurin NH.CO / $H_2N.C$ C.N(CH_3) / N—C——N >CH s. *Hptw. Bd. IV, S. 1322 und Spl. Bd. IV, S. 984.*

2-Amino-6-Oxy-1,7-Dimethylpurin s. *Hptw. Bd. IV, S. 1323 und Spl. Bd. IV, S. 984.*

6-Chlor-2-Amino-8-Oxy-9-Phenylpurin $C_{11}H_8ON_5Cl$ = $NH_2.C \begin{matrix} N{=}CCl \\ \; \\ N{-}C.N(C_6H_5) \end{matrix} C{-}NH > CO$.

B. Neben 2-Chlor-6-Amino-8-Oxy-9-Phenylpurin (S. 985), durch 6-stdg. Erhitzen von 2 g 9-Phenyl-8-Oxy-2,6-Dichlorpurin (S. 922) mit 50 ccm alkoholischem Ammoniak auf 145° (FOURNEAU, *B.* **34**, 117). — Zersetzt sich gegen 350°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Salzsäure und alkoholischem Ammoniak — Barymsalz. Nädelchen.

2-Amino-6,8-Dioxypurin $H_2N.C \begin{matrix} NH.CO \\ \; \\ N{-}C.NH \end{matrix} C.NH > CO$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1324 und Spl. Bd. IV, S. 985.*

3) *8-Aminopurin* $CH \begin{matrix} N{=}CH \\ \; \\ N{-}C{-}N \end{matrix} C.NH > C.NH_2$. **8-Amino-7-Methylpurin** $CH \begin{matrix} N{=}CH \\ \; \\ N{-}C{-}N \end{matrix} C.N(CH_3) > C.NH_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1320.*

2,6-Dichlor-8-Amino-7-Methyl-Purin *s. Hptw. Bd. IV, S. 1321—1322.*

2,6-Dichlor-8-Amino-9-Methylpurin(?) $C_6H_5N_5Cl_2$ = $ClC \begin{matrix} N{=}CCl \\ \; \\ N{-}C.N(CH_3) \end{matrix} C{-}N > C.NH_2$.

B. Entsteht neben viel 2,8-Dichlor-6-Amino-9-Methylpurin (S. 983) beim Erhitzen von 9-Methyl-2,6,8-Trichlorpurin (Spl. Bd. I, S. 749—750) mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (E. FISCHER, *B.* **32**, 267). — Nädelchen aus Wasser, die, rasch erhitzt, gegen 314° unter Zersetzung schmelzen. — Hydrochlorid. Nadeln aus Salzsäure.

2,6-Dichlor-8-Amino-9-Phenylpurin $C_{11}H_7N_5Cl_2$ = $ClC \begin{matrix} N{=}CCl \\ \; \\ N{-}C.N(C_6H_5) \end{matrix} C{-}N > C.NH_2$.

B. Neben viel 2,8-Dichlor-6-Amino-9-Phenylpurin (S. 984) und kleinen Mengen 9-Phenyl-6,8-Diamino-2-Chlorpurin (S. 992), durch 2-stdg. Schütteln von 9-Phenyl-2,6,8-Trichlorpurin (S. 919) mit alkoholischem Ammoniak bei 60° (FOURNEAU, *B.* **34**, 114). — Kryställchen aus Essigester. Schmelzp.: gegen 327°.

8-Amino-2,6-Dioxy-7-Methylpurin $CO \begin{matrix} NH{-}CO \\ \; \\ NH{-}C{-}N \end{matrix} C.N(CH_3) > C.NH_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1324.*

8-Amino-2,6-Dioxy-1,3,7-Trimethylpurin $CO \begin{matrix} CH_3.N{-}CO \\ \; \\ CH_3.N{-}C{-}N \end{matrix} C.N(CH_3) > C.NH_2$ *s.* **Aminokaffeïn** *und* **Derivate** *desselben, Hptw. Bd. III, S. 960 und Spl. Bd. III, S. 706.*

8-Amino-2,6-Dioxy-1,7-Dimethyl-3-Methoxymethylpurin $C_9H_{13}O_3N_5$ = $CO \begin{matrix} CH_3.N{-}CO \\ \; \\ CH_3.O.CH_2.N{-}C{-}N \end{matrix} C.N(CH_3) > C.NH_2$. *B.* Aus 1,7-Dimethyl-3-Methoxymethyl-2,6-Dioxy-8-Chlorpurin (S. 927) und Ammoniak (BOEHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 111312; *C.* **1900** II, 604). — Nadeln. Schmelzp.: 253—255°. Ziemlich leicht löslich beim Kochen in Alkohol oder Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser, kaltem Alkohol, Chloroform und Benzol; leicht löslich in rauchender Salzsäure und daraus durch Wasser fällbar.

4) *4-Methyl-5,6-Aziminopyrimidin* $HC \begin{matrix} N{-}C.CH_3 \\ \; \\ N{=}C{-}N \end{matrix} C.NH > N$. *B.* Aus salzsaurem 4-Methyl-5,6-Diaminopyrimidin (S. 909) und KNO_2 (GABRIEL, COLMAN, *B.* **34**, 1249). — Mikro-

skopische Nädelchen aus Wasser. Schmelzp.: ca. 174° (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem Wasser, löslich in Alkohol.

2. *Basen $C_6H_7N_5$ (*S. 1325*).

2) *6-Methyl-2-Aminopurin* $H_2N.C \begin{matrix} N—C.CH_3 \\ C.NH \\ N{=}C—N \end{matrix} {>}CH$. *B.* Aus dem Formylderivat des 4-Methyl-2,5,6-Triaminopyrimidins (S. 982) bei 300° (GABRIEL, COLMAN, *B.* **34**, 1256). — Nadeln. Zersetzt sich über 300°. Leicht löslich in heissem Wasser, sehr wenig in heissem Alkohol. — Hydrochlorid. Nädelchen. Unlöslich in conc. Salzsäure.

F. *Basen $C_nH_{2n-7}N_5$ u. s. w. (*S. 1325–1327*).

2. *Basen $C_8H_9N_5$ (*S. 1325–1326*).

2) **Base* $\begin{matrix} N.N{:}CH & CH{:}N.N \\ CH_3.C—CH.N{:}C—C.CH_3 \end{matrix}$ (*S. 1325*). *Rubazonsäure $C_{20}H_{17}O_2N_5$ = $\begin{matrix} N.N(C_6H_5).CO & CO.N(C_6H_5).N \\ CH_3.C—CH.N{:}C—C.CH_3 \end{matrix}$ (*S. 1325*). *B.* Eine Vorstufe der Rubazonsäure findet sich im Harn nach Gebrauch von Pyramidon (S. 758); beim Stehen an der Luft scheidet sich aus solchem Harn allmählich Rubazonsäure ab (JAFFE, *B.* **34**, 2737). — Schmelzp.: 184° (uncorr.). Giebt mit reducirenden Mitteln eine Leukoverbindung, die sich an der Luft wieder zu Rubazonsäure oxydirt.

Methylrubazonsäure $C_{21}H_{19}O_2N_5$ = $\begin{matrix} N(CH_3)\,N(C_6H_5).CO & CO.N(C_6H_5).N \\ CH_3.C & C.N{=}C—C.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen äquivalenter Mengen von Nitrosoantipyrin (S. 327) und 1-Phenyl-3-Methylpyrazolon(5) (S. 323) in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade (PRÖSCHER, *B.* **35**, 1436). — Rothe Flocken. Leicht löslich in Alkohol, Essigester und Chloroform, unlöslich in Benzol und Aether. In Alkalien mit rother Farbe löslich. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht 4-Aminoantipyrin (S. 757) und 1-Phenyl-3-Methyl-4-Ketopyrazolon(5) (S. 329).

2a. Aethenylderivat des Phenyltriazylcarbonsäureamidoxims $C_{11}H_9ON_6$ = $HN{<}\begin{matrix} C(C_6H_5){:}N \\ N \end{matrix}\;C.C{<}\begin{matrix} N.O \\ N{=} \end{matrix}{>}C.CH_3$.

N-Phenylderivat *s. Hptw. Bd. IV, S. 1164, Z. 9 v. u.*

3. *Triaminophenazin $C_{12}H_{11}N_5 = H_2N.C_6H_3{<}\begin{matrix} N \\ N \end{matrix}{>}C_6H_2(NH_2)_2$ bezw. desmotrope Formen (*S. 1326*). Anilinophenosafranin $C_{24}H_{19}N_5$ = [Formel: $C_6H_5.NH$-, NH, N, N-C_6H_5, NH_2]. *B.* Durch 15-stdg. Erhitzen von 2 g Anilinomauveïn (s. u.) mit 30–40 ccm alkoholischem Ammoniak und 2 g Salmiak auf 130–140° (O. FISCHER, HEPP, *B.* **33**, 1502). Entsteht in geringer Menge beim Verschmelzen von 500 g salzsaurem Aminoazobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1355) mit 1000 g Anilin und 500 g salzsaurem Anilin (während $^1/_2$ Stunde bei 125–135°) (O. F., H., *C.* **1902** II, 902). — Grünlich glänzende, krystallbenzolhaltige Nadeln aus wenig Benzol, die bei ca. 180° unter Zersetzung schmelzen; cantharidengrüne Prismen vom Schmelzp.: 158° (unter Zersetzung) aus Pyridin. Lösung in conc. Schwefelsäure blauviolett. — Hydrochlorid, Diamino-Anilino-N-Phenylphenazoniumchlorid $C_{24}H_{20}N_5Cl$. Violette Nädelchen (aus wenig Alkohol). In Wasser und Alkohol mit violettrother Farbe leicht löslich (O. F., H., *B.* 33, 1502). — Neutrales Sulfat $(C_{24}H_{20}N_5)_2SO_4$. Messingglänzende Säulchen (aus 50%igem Alkohol). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Saures Sulfat. Dunkelblaues krystallinisches Pulver aus Alkohol.

*Anilino-Phenylphenosafranin, Anilinomauveïn, Indulin 3 B $C_{30}H_{23}N_5$ = [Formel: $C_6H_5.NH$-, $C_6H_5.N$, N, N-C_6H_5, NH_2] (*S. 1326*). *B.* [.... (O. FISCHER, HEPP, *A.* **262**, 256]; vgl. Höchster Farbw., D.R.P. 50534, 54657; *Frdl.* II, 196, 200). — Beim Behandeln mit NH_3 + NH_4Cl bildet

sich Anilinophenosafranin (s. o.). Durch Reduction mit Zinkstaub + Eisessig werden Aposafranin (S. 833—834) und Anilin erhalten (O. F., H., *B.* 33, 1499). Liefert durch Erhitzen mit aromatischen Diaminen bei 150—190° wasserlösliche Farbstoffe (H. F., D.R.P. 50819; *Frdl.* II, 197). — *Hydrochlorid, Amino-Dianilino-N-Phenylphenazoniumchlorid $C_{30}H_{24}N_5Cl$. Grünschimmernde Nädelchen mit $^1/_2H_2O$ aus Alkohol (O. F., H.). — Hydrobromid $C_{30}H_{24}N_5Br$. Dunkelbronceglänzende Spiesse (aus 80%igem Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Alkohol mit blauvioletter Farbe. — Hydrojodid $C_{30}H_{24}N_5J$. Grünschimmernde mikroskopische Nädelchen. — Sulfat $(C_{30}H_{24}N_5)_2SO_4$. Messingglänzende flachprismatische Kryställchen aus Alkohol. — Pikrat. Kupferbronceglänzende Blättchen.

Triamino-Phenoxazim $C_{12}H_{11}ON_5$ = [Formel: $HN:C_6H_2(NH_2)\langle{:N\cdot}{\cdot O\cdot}\rangle C_6H_2(NH_2)\cdot NH_2$]. Tetraaminophenoxazoniumhydroxyd $C_{12}H_{13}O_2N_5 = (NH_2)_2C_6H_2<^{N}_{O(OH)}>C_6H_2(NH_2)_2$. *B.* Durch Reduction von Tetranitrophenoxazin mit $SnCl_2$ + HCl und Oxydiren der so entstandenen Leukoverbindung mit Luftsauerstoff in ammoniakalischer Lösung (Kehrmann, Saager, *B.* 36, 481). — Chlorid $C_{12}H_{12}ON_5Cl$. Grünglänzende Kryställchen. In Wasser und Alkohol mit violetter Farbe löslich. Die bräunlich blutrothe Lösung in conc. Schwefelsäure wird auf Zusatz von wenig Wasser dichroitisch (olivengrün-purpurroth) mit starker rother Fluorescenz, auf Zusatz von mehr Wasser fuchsinroth, beim Neutralisiren violett. Färbt tannirte Baumwolle wie Mauveïn (Hptw. Bd. III, S. 678). Natronlauge fällt schwarzbraune Flocken der Base. — Dichromat $(C_{12}H_{12}ON_5)_2Cr_2O_7$. Violettes krystallinisches Pulver. Kaum löslich in Wasser.

3a. 1,2-Azimino-3,4-Dihydrophenazin $C_{12}H_9N_5$ = [Formel]

Azin $C_{18}H_9ON_5Cl_2$ = [Formel] *s. unten sub Nr. 3b.*

3b. 1,2-Azimino-Phenazin $C_{12}H_7N_5$ = [Formel].

3,4-Dichlorderivat $C_{12}H_5N_5Cl_2 = C_6H_4<^N_N>C_6Cl_2:N_3H$. *B.* Aus Aziminodichlor-o-Chinon (S. 791) und o-Phenylendiamin in alkoholischer Lösung (Zincke, *A.* 311, 302). — Gelbe bis ockerfarbene Nädelchen (aus Eisessig), die sich oberhalb 260° allmählich zersetzen. Sehr wenig löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

N-Phenylderivat des 1,2-Azimino-3,4-Dichlor-Phenazins $C_{18}H_9N_5Cl_2$ = [Formel]. *B.* Aus N-Phenylaziminodichlor-o-chinon (S. 792) und o-Phenylendiamin in Eisessig (Z., *A.* 313, 276). — Farblose Nadeln. Schmelzp: oberhalb 250°. Löslich in Benzol.

Phenylazimino-3-Oxy-4-Chlor-Phenazin $C_{18}H_{10}ON_5Cl$ = Formel I, unten. *B.* Aus N-Phenylaziminomonochloroxy-p-chinon (S. 793) und o-Phenylendiamin in siedendem Eisessig (Z., *A.* 313, 281). — Bordeauxrothes Krystallpulver. Löslich in Alkohol.

Formel I. [Formel] Formel II. [Formel]

Azin $C_{18}H_9ON_5Cl_2$ = Formel II, oben. *B.* Aus N-Phenylaziminodichlortriketotetrahydrobenzol (S. 798) und o-Phenylendiamin beim Kochen in alkoholischer Lösung (Z., *A.* 313, 287). — Graue Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: gegen 238° (Zersetzung).

4a. Cinnamenyltriazenylazoximäthenyl $C_{12}H_{11}ON_5$ =
$C_6H_5.CH:CH.C:N\!\!-\!\!N.NH>C-C<^{N=}_{N.O}>C.CH_3$. **N-Phenylderivat** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1170, Z. 14 v. u.*

6. *Basen $C_{16}H_{11}N_5$ (*S. 1327*).

Benzenylderivat des Phenyltriazylcarbonsäureamidoxims $C_{16}H_{11}ON_6$ =
$HN<^{C(C_6H_5):N}_{N\text{——}C.C<^{N.O}_{N=}>C.C_6H_5}$. **N-Phenylderivat** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1164, Z. 3 v. u.*

6a. Azimino-Naphtophenazin $C_{16}H_9N_5$ = [Formel] *siehe Hptw. Bd. IV, S. 1679.*

S. 1327, Z. 7 v. o. statt: „$C_{16}H_9N_5$" lies: „$C_{16}H_9N_5$".

9. *Basen $C_{18}H_{13}N_5$ (*S. 1327*).

2) *Amino-Phenofluorindin* [Formel] bezw. desmotrope Formen.

Anilino-Diphenyl-Phenofluorindin $C_{36}H_{25}N_5$ = [Formel]
B. Durch 4—5-stdg. Kochen des Diphenyl-chlor-Phenofluorindins (S. 971) mit Anilin und dessen Chlorhydrat (Kehrmann, Guggenheim, *B.* **34**, 1222). — Dunkelblaue grünglänzende Blättchen (aus Alkohol + Benzol). Die violettblauen Lösungen in Benzol, Aether oder Alkohol fluoresciren intensiv feuerroth. Lösung in conc. Schwefelsäure blau mit feuerrother Fluorescenz. $C_{36}H_{25}N_5.HCl$. Broncefarbene Blätter. Unlöslich in Wasser, löslich in viel Alkohol mit grüner Farbe.

Tris-p-chlorphenyl-Aminochlor-phenofluorindin $C_{36}H_{21}N_5Cl_4$ = [Formel]
B. Man erhitzt salzsaures 2-Amino-5,4'-Dichlordiphenylamin (S. 362) auf 230—235°, behandelt die feingepulverte Schmelze mit heissem Alkohol und fällt die alkoholische Lösung mit NH_3. Das Farbbasengemisch extrahirt man mit Chloroform und krystallisirt den in Chloroform übergegangenen Antheil viermal aus Nitrobenzol (Wilberg, *B.* **35**, 958). — Broncegrünglänzende Nadeln. Unlöslich in Chloroform, schwer löslich in Benzol und Alkohol mit starker rhodaminähnlicher Fluorescenz, löslich in conc. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe. — $C_{36}H_{21}N_5Cl_4.2HCl$. Violettrothglänzende Nadeln.

9a. p-Aminophenyl-Tetraaminoditolylmethan

$C_{21}H_{25}N_5 = NH_2.C_6H_4.CH[C_6H_2(CH_3)(NH_2)_2]_2$. *B.* Durch Reduction von p-Nitrophenyl-Tetraaminoditolylmethan (S. 962) (Ullmann, Grether, *C.* **1903** I, 883). — Beim Erhitzen mit β-Naphtol entsteht 9-p-Aminophenyl-3'-Amino-2'-Methyl-1,2-Naphtacridin.

p-Acetaminophenyl-Tetraaminoditolylmethan $C_{23}H_{27}ON_5 = CH_3.CO.NH.C_6H_4.CH[C_6H_2(CH_3)(NH_2)_2]_2$. *B.* Aus 10 g m-Toluylendiamin und 6,7 g p-Acetaminobenzaldehyd in siedendem Alkohol (U., G., *C.* **1903** I, 883). — Krystalle. Schmelzp.: 205°. Löslich in heissem Anilin und Nitrobenzol. Beim Erhitzen mit β-Naphtol entsteht 9-p-Acetaminophenyl-3'-Amino-2'-Methyl-1,2-Naphtacridin und dessen Leukoverbindung.

9b. Dinaphtophenazinoxazin $C_{32}H_{17}ON_5$ = *B.* Durch Lösen des 6,6'-Dioxy-5,5'-Dinaphtophenazin-Imids oder -Aethylimids bezw. 5-Amino- oder 5-Aethylamino-6'-Oxy-6,5'-Dinaphtophenazinoxyds (S. 865) in siedendem Nitrobenzol (LINDENBAUM, *B.* 34, 1059). — Schwarzblaue Nadeln. Schmelzp.: oberhalb 300°. Unlöslich.

O, NH, N, N, N, N oder N, N, O, NH, N, N

VI. *Basen mit sechs Atomen Stickstoff (*S. 1327—1333*).

2. *Tetrazylhydrazin CH_4N_6 (*S. 1328—1329*). Derivate *s. auch Hptw. Bd. IV, S. 1328, Z. 1—38 v. o. sub Nr. 1.*

S. 1329, Z. 28 v. o. statt: „Verbindung $C_8H_4N_8$" lies: „Verbindung $C_6H_4N_8$".

4. *Basen $C_2H_8N_6$ (*S. 1330*). *Vgl. auch Hptw. Bd. IV, S. 1329 sub Nr. 3.*

S. 1330, Z. 10 v. o. die Formeln müssen lauten: $C_{16}H_{16}N_6 = C_2H_4.N_6(CH.C_6H_5)_2$.

2) ***Hydrazodicarbonamidin*** $H_2N.(NH:)C.NH.NH.C(:NH).NH_2$ *siehe Hptw. Bd. I, S. 1495.*

Tetraphenyl-Hydrazodicarbonamidin $C_{26}H_{24}N_6$ = $(C_6H_5.NH)(C_6H_5.N:)C.NH.NH.C(:N.C_6H_5)(NH.C_6H_5)$. *B.* Aus Amino-Diphenylguanidin und Carbodiphenylimid in Benzol (BUSCH, ULMER, *B.* 35, 1722). Aus Carbodiphenylimid und Hydrazin in Alkohol (B., U.) — Nädelchen. Backt bei 120° zusammen, schmilzt unscharf bei 164—165° unter Abgabe von Anilin und erstarrt dann zu Triphenylguanazol (S. 979). Leicht löslich in Aceton, löslich in heissem Alkohol, sehr wenig löslich in Aether und Ligroïn. HgO färbt die alkoholische Lösung braunroth. Durch Kochen mit conc. Salzsäure entstehen Triphenylguanazol und Anilin.

4a. Base $C_2H_4N_6$ = [HN:N.C(:NH)—]$_2$.

Bis-p-nitrophenylderivat *s. Hptw. Bd. IV, S. 1453, Z. 6 v. u.*

5a. Base $C_3H_8N_6$ = $CH_3.C\lt^{N.NH.C(:NH).NH_2}_{N:NH}$.

m-Nitrophenylderivat, „m-Nitroguanazylmethan" $C_9H_{11}O_2N_7$ =

$CH_3.C\lt^{N.NH.C\lt^{NH}_{NH_2}}_{N:N.C_6H_4.NO_2}$. *B.* Aus Aminoguanidinbrenztraubensäure und mit Soda neutralisirter m-Nitrodiazobenzollösung in der Kälte (WEDEKIND, BRONSTEIN, *A.* 307, 301). — Rothe Nadeln oder Prismen (aus heissem absolutem Alkohol). Schmelzp.: 222°. Beim Erwärmen in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich, unlöslich in Ligroïn und Wasser. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist röthlich gefärbt. Wird durch $SnCl_2$ und HCl zu Aminoguanazylmethan reducirt. Gasförmige salpetrige Säure wirkt in Chloroformlösung nicht ein, conc. Salpetersäure liefert ein braunes amorphes, bei 180° schmelzendes Oxydationsproduct, das wahrscheinlich nicht Nitrophenyltetrazolcarbonsäure ist.

6. *Melamin $C_3H_6N_6$ (*S. 1330*).

„Toluidylmelamin" $(CN.NH.C_7H_6.NH_2)_3$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 606.*

6a. Basen $C_4H_8N_6$.

1) ***2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin*** $\begin{matrix} N.C(NH_2):N \\ NH_2.C.C(NH_2):C.NH_2 \end{matrix}$. *B.* Durch Reduction von 5-Nitro-2,4,6-Triaminopyrimidin (S. 982) mit Zinnchlorür und Salzsäure (GABRIEL, *B.* 34, 3365). — Orangegelbe (?) Prismen aus Alkohol. Zersetzt sich bei schnellem

Erhitzen gegen 205°. Sehr leicht löslich in Wasser mit alkalischer **Reaction.** Fär sich mit Fehling'scher Lösung braun. Reducirt Goldchlorid zu Metall. — $C_4H_6N_6.3HC$ Oblonge Tafeln.

2) ***Base***
```
   C(NH2).N——CH2
N<          ·       >N.
   CH2     N.C(NH2)
```
Als **Diketoderivat** *kann das* **Imidurazolmid urazol** (S. 908) *aufgefasst werden.*

8. *Basen $C_5H_6N_6$ (*S. 1330*).

1) *Derivate des ***2,6-Diaminopurins***
```
    N═C.NH2
H2N.C   C.NH
 ..     ..   >CH
    N—C—N
```
(*S. 1330*). ***2,6-Di amino-7-Methylpurin** $C_6H_8N_6$ (*S. 1330*). }.... (E. Fischer, ...}; **D.R.P. 96926;** *C.* **1898** II, 236).

***2,6-Diamino-8-Oxypurin** $C_5H_6ON_6 + H_2O$ (*S. 1330, Z. 4 v. u.*). }.... (E. Fischer Ach, ...}; D.R.P. 96926, *C.* **1898** II, 236).

2) *Derivate des ***2- oder 6-Hydrazinopurins*** $H_2N.NH.C_5H_3N_4$ (*S. 1330*). ***Chlor hydrazino-7-Methylpurin** $C_6H_7N_6Cl$ (*S. 1330, Z. 19 v. u.*) }.... (E. Fischer, ...} D.R.P. 96926; *C.* **1898** II, 237).

***Chlorhydrazomethylpurin** $C_{12}H_{10}N_{10}Cl_2 + H_2O$ (*S. 1330, Z. 11 v. u.*). }.... (E. Fischer, ...}; Böhringer & Söhne, D.R.P. 96926; *C.* **1898** II, 237).

3) ***6,8-Diaminopurin***
```
N   C.NH2
·   ·
CH  C—N
..  ..    >C.NH2
N—C.NH
```
9-Phenyl-6,8-Diamino-2-Chlor purin $C_{11}H_9N_6Cl$ =
```
   N═C.NH2
   ·   ·
ClC   C——N
..    ..     >C.NH2
   N—C.N(C6H5)
```
B. Neben viel 2,8-Dichlor-6-Amino-9-Phenylpurin (S. 984) und kleinen Mengen 2,6-Dichlor-8-Amino-9-Phenylpurin (S. 98 durch 2-stdg. Schütteln von 9-Phenyl-2,6,8-Trichlorpurin mit alkoholischem Ammoniak bei 60° (Fourneau, *B.* **34**, 114). — Zersetzt sich gegen 290°.

4) ***8-Hydrazinopurin***
```
N   CH
·   ·
CH  C.NH
..  ..    >C.NH.NH2
N——C—N
```
8-Hydrazinokaffeïn $C_8H_{12}O_2N_6$ =
```
CH3.N—CO
    ·    ·
   CO   C.N(CH3)
   ·    ..         >C.NH.NH2
CH3.N—C———N
```
s. Hptw. Bd. III, S. 960.

11a. Base $C_8H_{10}N_6 = C_6H_5.C{<}^{N.NH.C(:NH).NH_2}_{N:NH}$.

„**Guanazylbenzol**" $C_{14}H_{14}N_6 = C_6H_5.C{<}^{N.NH.C(:NH).NH_2}_{N:N.C_6H_5}$ *und* **Derivate** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1494.*

13a. symm. 4,4-Dipyrimidyläthylendiamin $C_{10}H_{12}N_6$ = $\left[\begin{matrix}CH.CH:C.CH(NH_2)— \\ N—CH:N\end{matrix}\right]_2$

B. Durch Eintragen von 2 g 4,4-Dipyrimidylglyoximhyperoxyd in ein gekühltes Gemisch von 20 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure und 2 g Phosphoniumjodid (Gabriel, Colman, *B.* **35**, 1571). — Plättchen aus Benzol. Sintert bei ca. 132°, schmilzt bei 142—145° unter Gasentwickelung. Sehr leicht löslich in Wasser mit stark alkalischer Reaction, schwer in Aether. — $C_{10}H_{12}N_6.4HCl$. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — $C_{10}H_{12}N_6.4HJ$. Citronengelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in conc. Jodwasserstoffsäure.

Diacetylderivat $C_{14}H_{16}O_2N_6 = [N_2C_4H_3.CH(NH.CO.CH_3)—]_2$. **Nadeln aus Wasser** Schmelzp.: 255° (G., C., *B.* **35**, 1572).

14a. 6-Guanidinoisobutyl-4,4-Dimethyl-2-Aminodihydropyrimidin (Anhydrotriacetondiguanidin) $C_{11}H_{22}N_6$ =

```
         C.CH2.C(CH3)2.NH.C(:NH).NH
H2C/       \N
   |        |
(CH3)2C\   /C
          N
```

B. Durch 3-stdg. Erwärmen von Guanidin mit Phoron (W. Traube, Schwarz, *B.* **32**, 3171).

— Nadeln (aus viel Wasser). Schmelzp.: 174—175°. Stark basisch. — $C_{11}H_{17}N_8.2HCl$. Blätter oder Säulen aus Wasser. Schmilzt bei 269° unter Schwärzung. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether. — $C_{11}H_{17}N_8.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Blättchen, die sich bei 150° roth und bei 246° schwarz färben, ohne zu schmelzen.

14b. symm. Bis-2(4)-methylpyrimidyl-4(2)-Aethylendiamin $C_{12}H_{16}N_6 = [N_2C_4H_2(CH_3).CH(NH_2)—]_2$. *B.* Durch Reduction von Bis-2(4)-methylpyrimidyl-4(2)-glyoximhyperoxyd (S. 565) mit rauchender Jodwasserstoffsäure + PH_4J (GABRIEL, COLMAN, *B.* **35**, 1574). — Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 161° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser. Die salzsaure Lösung färbt sich beim Erwärmen orangeroth.

*S. 1332, Z. 8 v. o. statt: „Griess, J. pr. [2] **101**, 91“ lies: „Griess, Soc. **5**, 94; J. pr. **101**, 91“.*

16a. Methylen-bis-Aziminobenzol $C_{13}H_{10}N_6 = CH_2\left\{-C_6H_3\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}>N\right\}_2$. *B.* Durch Einwirkung von $NaNO_2$ auf 3,4,3',4'-Tetraaminodiphenylmethan (S. 947) in schwefelsaurer Lösung (J. MEYER, ROHMER, *B.* **33**, 261). — Nadeln, die bei 150° erweichen und bei 155° zu einer gelben trüben Flüssigkeit schmelzen, die bei 230° klar wird und sich dann zersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, unlöslich in Aether, löslich in Säuren und Alkalien.

17a. Bis-m-aminophenyl-Dihydrotetrazin $C_{14}H_{14}N_6 = NH_2.C_6H_4.C<\begin{matrix}NH.NH\\N——N\end{matrix}>C.C_6H_4.NH_2$. *B.* Aus m-Aminothiobenzamid und Hydrazin in Alkohol, neben einer schwer löslichen schwefelhaltigen Verbindung (JUNGHAHN, BUNIMOWICZ, *B.* **35**, 3936). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 179—180°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und Benzol. Liefert durch Oxydation mit HNO_3 violettrothes Bis-m-aminodiphenyltetrazin-Nitrat (s. u.).

17b. Basen $C_{14}H_{12}N_6$.

1) ***Bis-m-aminophenyl-Tetrazin*** $NH_2.C_6H_4.C<\begin{matrix}N:N\\N.N\end{matrix}>C.C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch Einwirkung von HNO_3 auf Bis-m-aminophenyl-Dihydrotetrazin (s. o.) (JUNGHAHN, BUNIMOWICZ, *B.* **35**, 3937). — Rothe Nadeln aus Amylalkohol. Schmelzp.: 266—267°. Leicht löslich in Eisessig und Pyridin, schwer in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser. — $C_{14}H_{12}N_6.2HNO_3 + 3H_2O$. Rothviolette Nadeln.

Diacetylderivat $C_{18}H_{16}O_2N_6 = C_{14}H_{10}N_6(CO.CH_3)_2$. Violette Nadeln aus Phenol. Schmelzp.: 295°. Leicht löslich in Phenol, sonst schwer löslich (J., B., *B.* **35**, 3937).

2) ***Bis-m-aminobenzimidazol*** $NH_2.C_6H_3<\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}>C-C<\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}>C_6H_3.NH_2$. *B.* Bei der Reduction von Tetranitrooxanilid mit Sn + HCl (GALLINEK, D.R.P. 74058, *Frdl.* III, 35). — Mikroskopische Nädelchen aus Wasser; glänzende Nadeln aus Amylalkohol. Schmilzt erst weit oberhalb 300°. Schwer löslich in heissem Wasser und Alkohol, leichter in heissem Amylalkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. Die amylalkoholische Lösung der Base und die gelben Lösungen der Salze fluoresciren grün.

17c. Bis-p-aminobenzyl-Dihydrotetrazin $C_{16}H_{18}N_6 = NH_2.C_6H_4.CH_2.C<\begin{matrix}NH.NH\\N—N\end{matrix}>C.CH_2.C_6H_4.NH_2$. *B.* Aus p-Aminophenylessigsäurethiamid und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung, neben einer schwefelhaltigen Verbindung $C_{16}H_{18}N_4S$ (JUNGHAHN, BUNIMOWICZ, *B.* **35**, 3939). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 212°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

18. *Basen $C_{16}H_{16}N_6$ (*S. 1332*).

3) ***Bis-p-aminobenzyl-Tetrazin*** $NH_2.C_6H_4.CH_2.C<\begin{matrix}N:N\\N.N\end{matrix}>C.CH_2.C_6H_4.NH_2$. *B.* Durch Oxydation des Dihydroderivats (s. o.) mit $FeCl_3$ (JUNGHAHN, BUNIMOWICZ, *B.* **35**, 3939). — Rothe Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 166°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in verdünnten Säuren.

...etylderivat $C_{20}H_{20}O_2N_6 = C_{16}H_{14}N_6(CO.CH_3)_2$. Violette Nadeln aus Essigsäure. ... 205°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol und Wasser (J., B., *B.*

4) *Bis-aminotolimidazol* $NH_2.(CH_3)C_6H_2<^{N}_{NH}>C-C<^{N}_{NH}>C_6H_2(CH_3).NH_2$. *B.* Bei der Reduction von 2,4-Tetranitro-Oxal-o-toluid mit Sn + HCl (GALLINEK, D.R.P. 74058; *Frdl.* III, 86). — Krystallinische Flocken. Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich. — Sulfat. Goldglänzende Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

22a. Diamino-Phenofluorindin $C_{18}H_{14}N_6$ = [Structural formula: H_2N-ring·NH·ring·NH·ring·NH_2 with N= and =N– bridges].

Dianilino-Diphenyl-Phenofluorindin $C_{42}H_{30}N_6$ = [Structural formula: $C_6H_5.NH$-ring·N:ring(N-C_6H_5)·N(-C_6H_5)·ring:N·ring·$NH.C_6H_5$].
B Durch 4–5-stdg. Kochen von 1 g Diphenyldichlor-Phenofluorindin-Chlorhydrat (S. 971) mit 1 g Anilinchlorhydrat und 10 g Anilin (KEHRMANN, GUGGENHEIM, *B.* 34, 1221). — Dunkelblaue Kryställchen. Lösung in Aether violettblau mit leuchtend rother Fluorescenz. Lösung in conc. Schwefelsäure ultramarinblau mit rother Fluorescenz. — $C_{42}H_{30}N_6.HCl$. Bronceglänzende Blättchen. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in siedendem Alkohol mit malachitgrüner Farbe.

*Carbonsäuren der Basen mit sechs Atomen Stickstoff (*S. 1333*).

Disdiazoiminobiphenyldicarbonsäure $C_{14}H_8O_4N_6 = [N_3.C_6H_3(CO_2H)-]_2$ *siehe Hptw. Bd. IV, S. 1557.*

VII. *Basen mit sieben u. s. w. Atomen Stickstoff
(*S. 1333–1334*).

1a. Dihydrazinocyanurwasserstoff $C_3H_7N_7 = HC<^{N.C(NH.NH_2)}_{N:C(NH.NH_2)}>N$.

Bisphenylhydrazincyanurchlorid $C_{15}H_{14}N_7Cl = Cl(C_3N_3)(N_2H_2.C_6H_5)_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 743, Z. 17 v. u.*

1b. 8-Azidopurin $C_5H_3N_7$ = [N:CH—CH:C.NH—; N—C—N>C.N<N:N].

8-Azoiminokaffeïn $C_8H_9O_2N_7$ = [$CH_3.N$—CO; CO C.N(CH_3)>C.N<N:N; $CH_3.N$—C—N] *s. Hptw. Bd. III, S. 960, Z. 3 v. u.*

1c. Diazin des Aziminotetraketotetrahydrobenzols $C_{12}H_5N_7$ = [Structural formula: C_6H_4 bridged by two N to a tetrahydrobenzol ring with N, N, NH azimino ring].
B. Aus Aziminotetraketotetrahydrobenzol (S. 799) und o-Phenylendiamin in alkoholischer Lösung (ZINCKE, *A.* 311, 311). — Grauweisses Pulver, das sich beim Erhitzen bis auf 260° nicht verändert. Aeusserst schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Liefert mit conc. Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure gelb gefärbte Salze.

N-Phenylderivat $C_{24}H_{13}N_7$ = [Structural formula: C_6H_4 bridged by N to ring with N, N—N(C_6H_5) azimino ring].
B. Beim Kochen der alkoholischen Lösung von N-Phenylaziminotetraketotetrahydrobenzol (S. 794) mit o-Phenylendiamin (Z., *A.* 313, 284). — Graue bis farblose Nadeln. Schmilzt über 260°. Schwer löslich.

2a. Base $C_2H_6N_8 = ^{NH:N}_{H_2N.N}>C-C<^{N:NH}_{N.NH_2}$.

Diformazyl $\left[^{C_6H_5.N=N}_{C_6H_5.NH.N}>C\right]_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1372 u. Spl. Bd. IV, S. 1017.*

3. Basen $C_6H_{10}N_8$ (*S. 1333*).

2) ***Aethylen-bis-Iminotriazolin*** $\begin{matrix} HN.NH.\dot{C}.CH_2.CH_2.\ddot{C}.NH.NH \\ HN:\dot{C}—\ddot{N} \quad \ddot{N}—\dot{C}:NH \end{matrix}$.

5,5-Aethylen-bis-1-Phenyl-3-iminotriazolin $C_{18}H_{18}N_8$ = $\left[\begin{matrix} HN.N(C_6H_5).C.CH_2 - \\ HN:\dot{C}———\ddot{N} \end{matrix}\right]_2$. *B.* Aus salzsaurem Phenylaminoguanidin (Hpt.w Bd. IV, S 1221), bernsteinsaurem Natrium (Spl. Bd. I, S. 283) und Succinylchlorid (Spl. Bd. I, S. 284) (CUNEO, *G.* **29** I, 103). — Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 390°. — Pikrat. Schmelzp.: 245°.

4a. Phenylen-bis-Iminotriazolin $C_{10}H_{10}N_8$ = $\begin{matrix} HN.NH.\dot{C}.C_6H_4.\ddot{C}.NH.NH \\ HN:\dot{C}—\ddot{N} \quad \ddot{N}—\dot{C}:NH \end{matrix}$.

5,5-Phenylen-bis-1-Phenyl-3-iminotriazolin $C_{22}H_{18}N_8$ =

$$\begin{matrix} & N.C_6H_5 & & N.C_6H_5 & \\ HN\diagup & \diagdown C.C_6H_4.C\diagup & & \diagdown NH \\ HN:C & N & N & C:NH \end{matrix}$$

B. Aus salzsaurem Phenylaminoguanidin (Hptw. Bd. IV, S. 1221) durch Einwirkung von Kaliumphtalat und Phtalylchlorid (Spl. Bd. II, S. 1048) und darauffolgende Verseifung mittels Salzsäure (CUNEO, *G.* **29** I, 102). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 261°.

4b. Trihydrazinocyanurwasserstoff $C_3H_9N_9 = H_2N.HN.C\genfrac{}{}{0pt}{}{<N.C(NH.NH_2)>}{<N:C(NH.NH_2)>}N$.

Triphenylderivat, Anilylmelanin $(C_3N_3)(N_2H_2.C_6H_5)_3$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 743.*

VIII. *Azoxyverbindungen (*S. 1334—1346*).

Zur Constitution vgl.: BRÜHL, *Ph. Ch.* **25**, 600; LACHMAN, *Am. Soc.* **24**, 1197.

Azoxyverbindungen entstehen durch Reduction von aromatischen Nitroverbindungen, welche in o-Stellung zur NO_2-Gruppe keinen Substituenten enthalten, mit alkalischen Lösungen von arseniger Säure (LÖSNER, D.R.P. 77563; *Frdl.* IV, 42).

A. *Azoxyderivate der Kohlenwasserstoffe (*S. 1334—1342*).

1. *Azoxybenzol $C_{12}H_{10}ON_2 = C_6H_5.N\underset{\diagdown O \diagup}{——}N.C_6H_5$ (*S. 1334—1339*). *B.* Bei der Einwirkung wässeriger Natronlauge auf Nitrosobenzol, neben kleineren Mengen zahlreicher anderer Verbindungen (BAMBERGER, *B.* **33**, 1939). Bei der Selbstzersetzung von Nitrosobenzol, neben anderen Verbindungen (B., *B.* **35**, 1612). Durch Einwirkung alkalischer Lösungen von arseniger Säure auf Nitrobenzol (LÖSNER, D.R.P. 77563; *Frdl.* IV, 42). Beim Schmelzen mit Aetzkali bilden sich aus 5 Mol. Nitrobenzol 3 Mol. o-Nitrophenol (Spl. Bd. II, S. 376) und 1 Mol. Azoxybenzol (LEPSIUS) (WOHL, AUE, *B.* **34**, 2444 Anm. 2). Bei der Oxydation von Anilin oder Phenylhydroxylamin mit $KMnO_4$ (B., TSCHIRNER, *B.* **32**, 342). Bei der Einwirkung von Alkalilaugen auf Phenylhydroxylamin, neben Anilin (bei Abwesenheit von Luft) bezw. Nitrobenzol (in Gegenwart von Luft) (B., BRADY, *B.* **33**, 272). — *Darst.* Durch Reduction von Nitrobenzol (100 kg) mit Eisen (750 kg) und (800 kg) Natronlauge von 55° B. bei 100—120° (Chem. Fabr. WEILER TER-MEER, D.R.P. 138496; *Frdl.* IV, 1292). Durch elektrolytische Reduction der Suspension von Nitrobenzol in wässerigem Alkali oder Alkalisalzlösungen; Ausbeute: 90% der Theorie (LOB, *B.* **33**, 2331; *Ph. Ch* **34**, 662; D.R.P. 116467; *C.* **1901** I, 149). Aus Nitrobenzol durch Elektrolyse der wässerig alkalischen Suspension bei 80° ohne Diaphragma unter Anwendung einer Kathode von grosser Oberfläche (Höchster Farbw., D.R.P. 127727; *C.* **1902** I, 446). Man kocht 1000 ccm acetonfreien Methylalkohol, 200 g NaOH und 150 g Nitrobenzol 3 Stunden, destillirt den Alkohol ab und giesst den Ruckstand in kaltes Wasser (LACHMAN, *Am. Soc.* **24**, 1180). — Azoxybenzol ist mit überhitztem Wasserdampf bei 140—150° leicht flüchtig (RASSOW, RÜLKE, *J. pr.* [2] **65**, 105 Anm.). D_{20}^{20}: 1,248 (ROBERTSON, *Soc.* **81**, 1242). 100 g Ligroïn lösen bei 0° 10,7 g, bei 15° 43,5 g. 100 g Alkohol lösen bei 0° 5 g, bei 15° 11,4 g (LA.). Kryoskopische Constante: 85 (BRUNI, *R. A. L.* [5] **11** II, 191). Kryoskopisches Verhalten in Naphtalinlösung; AUWERS, *Ph. Ch.* **32**, 54. Erbitzt man

das Azoxybenzol mit Eisessig (4 Thle.) und Essigsäureanhydrid (1 Thl.), das mit HCl gesättigt ist, so erhält man es in Form vollkommen farbloser Plättchen. Azoxybenzol wird durch Erhitzen in einer CO_2-Atmosphäre auf 240–250° wie auch durch Einwirkung des directen Sonnenlichts isomerisirt, und zwar treten beim Erhitzen auf hohe Temperaturen o- und p-Oxyazobenzol (S. 1033–1034) auf, bei der Belichtung dagegen nur o-Oxyazobenzol; diffuses Sonnenlicht wirkt nur sehr schwach isomerisirend, Auerlicht ist ohne Einwirkung. PCl_5 entwickelt mit Azoxybenzol Chlor und liefert Azobenzol. $AlCl_3$ ergiebt mit Azoxybenzol in Petroleumäther geringe Mengen p-Chlorazobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1349) (Knipscheer, *R.* **22**, 6). Hydroxylamin wirkt nur schwach reducirend, Phenylhydrazin gar nicht ein (La.). Bei Einwirkung von H_2SO_4 entstehen nicht nur p-Oxyazobenzol und Azobenzol, sondern ausserdem noch in wechselnden Mengen 1. ein schwarzes amorphes Pulver, unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, unschmelzbar; 2. 4-Oxyazobenzolsulfonsäure(4′) (S. 1037); 3. Amylamin (wahrscheinlich normal); 4. o-Oxyazobenzol (La., *Am. Soc.* **24**, 1181; Ba., *B.* **33**, 3192). Salzsäure wirkt erst beim Erhitzen auf über 200° und dann weitgehend zersetzend auf Azoxybenzol ein. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Rohre auf 170° tritt keine Reaction ein, bei 200–205° werden o-Oxyazobenzol und Spuren des Acetylderivats dieser Verbindung (S. 1034), aber kein p-Oxyazobenzol gebildet. Zinkäthyl wirkt in der Kälte nicht ein, in der Wärme findet sehr complexe Reaction statt. Acetylchlorid giebt bei niedriger Temperatur ein in röthlichen Flocken sich abscheidendes, aber nur bei Gegenwart von überschüssigem Acetylchlorid beständiges Additionsproduct, oberhalb 100° entsteht 4,4′-Dichlorazobenzol (S. 1007) und Acet-p-Chloranilid (Spl. Bd. II, S. 171). Butyrylchlorid liefert gleichfalls ein röthliches, unbeständiges Additionsproduct. Benzoylchlorid reagirt unter HCl-Entwickelung und Bildung von Azobenzol (K.).

S. 1334, Z. 11 v. u. statt: „83" lies: „73".

***Dichlorazoxybenzol** $C_{12}H_8ON_2Cl_2 = (C_6H_4Cl)_2N_2O$ (*S. 1335*). a) *3,3′-Derivat (*S. 1335*). Liefert beim Erhitzen in einer CO_2-Atmosphäre auf 230–240° anscheinend ein Gemisch von 3,3′-Dichlor-2-, -4- und -6-Oxyazobenzol; ebenso wirkt Belichtung der festen Substanz im directen Sonnenlicht (Knipscheer, *R.* **22**, 13).

b) *4,4′-Derivat (*S. 1335*). *B.* Bei der Einwirkung von HCl auf Nitrosobenzol, neben anderen Producten (Bamberger, Büsdorf, Szolayski, *B.* **32**, 212, 217).

c) 2,2′-Derivat. *B.* Aus o-Chlornitrobenzol (Spl. Bd. II, S. 50) und Natriummethylat in verdünnter methylalkoholischer Lösung (Brand, *J. pr.* [2] **67**, 148). — Blassgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 56°.

***Dibromazoxybenzol** $C_{12}H_8ON_2Br_2 = (C_6H_4Br)_2N_2O$ (*S. 1335*). b) *4,4′-Derivat (*S. 1335*). *B.* Bei der Einwirkung von HBr auf Nitrosobenzol, neben anderen Producten (Bamberger, Büsdorf, Szolayski, *B.* **32**, 218). — Schmelzp.: 168,5–169,5°.

***Nitroazoxybenzol** $C_{12}H_9O_3N_3 = O_2N.C_6H_4.N_2O.C_6H_5$ (*S. 1335–1336*). a) *o-Nitroazoxybenzol (*S. 1336*). Durch Reduction mit siedendem alkoholischem Schwefelammonium entsteht Phenylaznitrosobenzol $C_{12}N_9ON_3$ (s. Hptw. Bd. IV, S. 1338 und Spl. Bd. IV, S. 998 unter „Azoazoxybenzol") (Werner, Stiasny, *B.* **32**, 3271).

***Hexazoxybenzol** $C_{24}H_{18}ON_6$ (*S. 1336*). *Der Artikel ist zu streichen;* vgl. W., St., *B.* **32**, 3256.

***Dinitroazoxybenzol** $C_{12}H_8O_5N_4 = (O_2N.C_6H_4)_2N_2O$ (*S. 1336*). a) *3,3′-Derivat (*S. 1336*). *Darst.* Aus m-Dinitrobenzol (Spl. Bd. II, S. 49) durch alkoholisches Natriumdisulfid (Blanksma, *R.* **20**, 141). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 143°. Liefert beim Erhitzen in einer CO_2-Atmosphäre anscheinend ein Gemisch von 3,3′-Dinitro-2-, -4- und -6-Oxyazobenzol. Bei Einwirkung des directen Sonnenlichts auf die feste Substanz werden nur Spuren phenolartiger Körper gebildet. Acetylchlorid reagirt bei 150–180° unter Bildung von 3,3′-Dinitroazobenzol (S. 1008). Benzoylchlorid reagirt unter HCl-Entwickelung, lässt aber einen grossen Theil der Substanz unverändert. PCl_5 ist ohne Einwirkung (Knipscheer, *R.* **22**, 12).

b) *4,4′-Derivat (*S. 1336*). *B.* Aus 4,4′-Dinitroazobenzol (S. 1008) durch kalte rauchende Salpetersäure (W., St., *B.* **32**, 3272). — Schwefelgelbe Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 192° (Lobry de Bruyn, Bl., *R.* **20**, 120). $NH_4.SH$ reducirt zu 4,4′-Dinitrohydrazobenzol (Spl. zu Bd. IV, S. 1498).

***Trinitroazoxybenzole** $C_{12}H_7O_7N_5 = O_2N.C_6H_4.N_2O.C_6H_3(NO_2)_2$ (*S. 1336*). Zur Trennung von 2,4,2′- und 2,4,3′-Trinitroazoxybenzol vgl.: W., St., *B.* **32**, 3276.

a) *Die im Hptw. Bd. IV, S. 1336, Z. 30 v. u. aufgeführte *Verbindung ist* 2,4,2′-Trinitroazoxybenzol. Schmelzp.: 192°. Liefert durch vorsichtige Reduction mit $NH_4.SH$ die entsprechende Azoverbindung (S. 1009) neben der Hydrazoverbindung (Spl. zu Bd. IV, S. 1498), die durch mehr $NH_4.SH$ allein entsteht (W., St., *B.* **32**, 3282).

b) *Die im Hptw. Bd. IV, S. 1336, Z. 18 v. u. aufgeführte *Verbindung ist* 2,4,3′-Trinitroazoxybenzol. Schmelzp.: 178° (W., St.).

c) *Die im Hptw. Bd. IV, S. 1336, Z. 13 v. u. aufgeführte *Verbindung ist* 2,4,4'-Trinitroazoxybenzol. *B.* Aus Azobenzol durch heisse Salpetersäure oder aus 2,4,4'-Trinitroazobenzol (S. 1009) durch Chromsäure (W., St., *B.* **32**, 3278). — Schwefelgelbe Nadeln aus Salpetersäure (D: 1,4). Schmelzp.: 135—136°. Durch Schwefelammonium entsteht die entsprechende Azoverbindung, durch ungenügende Mengen eine molekulare Verbindung von Azo- und Azoxyproduct (rothe Nadeln, Schmelzp.: 120°).

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1336, Z. 6 v. u. als *m-Chlornitrosonitroazoxybenzol *aufgeführte Verbindung ist vielleicht als* **m-Chlorphenyloxasnitroso-p-Nitrobenzol**

$C_{12}H_7O_4N_4Cl = ClH_4C_6.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{O.N}{NO}>C_6H_3.NO_2$ *zu betrachten* vgl.: Willgerodt, *J. pr.* [2] **55**, 395.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1336, Z. 2 v. u. als *p-Chlornitrosodinitroazoxybenzol *aufgeführte Verbindung ist vielleicht als* **p-Chlorphenyloxasnitrosodinitrobenzol**

$C_{12}H_6O_6N_5Cl = ClH_4C_6.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{O.N}{NO}>C_6H_2(NO_2)_2$ *zu betrachten* vgl.: W., *J. pr.* [2] **55**, 395.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1337, Z. 9 v. o. als *p-Brom-2,4-Dinitrosoazoxybenzol *aufgeführte Verbindung ist vielleicht als* **p-Bromphenyloxasimino-p-Nitrobenzol**

$C_{12}H_7O_4N_4Br = BrH_4C_6.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{O.N}{N}>C_6H_3.NO_2$ *zu betrachten* vgl.: W., *J. pr.* [2] **55**, 394.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1337. Z. 12 v. o. als *p-Bromdinitrosonitroazoxybenzol *aufgeführte Verbindung ist vielleicht als* **p-Bromphenyloxasiminodinitrobenzol**

$C_{12}H_6O_6N_5Br = BrH_4C_6.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{O.N}{N}>C_6H_2(NO_2)_2$ *zu betrachten* vgl.: W., *J. pr.* [2] **55**, 395.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1337, Z. 14 v. o. als *p-Bromnitrosodinitroazoxybenzol *aufgeführte Verbindung ist vielleicht als* **p-Bromphenyloxasnitrosodinitrobenzol**

$C_{12}H_6O_6N_5Br = BrH_4C_6.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{O.N}{NO}>C_6H_2(NO_2)_2$ *zu betrachten* vgl.: W., *J. pr.* [2] **55**, 395.

***Diaminoazoxybenzol, Azoxyanilin** $C_{12}H_{12}ON_4 = (H_2N.C_6H_4)_2N_2O$ (*S. 1337*). b) *3,3'-Derivat (*S. 1337*). *B.* Aus m-Nitranilin (Spl. Bd. II, S. 143) durch Reduction mit Zinkstaub in heisser alkalischer Lösung (Poirrier, Rosenstiehl, D.R.P. 44045; *Frdl.* II, 436). Liefert beim Erhitzen seines Chlorhydrats mit 3 Mol. p-Phenylendiamin oder Homologen desselben wasserlösliche Induline (Cassella & Co., D.R.P. 50820; *Frdl.* II, 193).

Ueber Disazofarbstoffe des m-Azoxyanilins vgl. *Frdl.* II, 436—441. Darstellung von Disazofarbstoffen des m-Azoxyanilins durch Reduction von Nitroazofarbstoffen: Soc. St. Denis, D.R.P. 58160; *Frdl.* III, 728. Ueberführung des Azofarbstoffes aus m-Azoxyanilin mittels Schwefelsäure in Oxytrisazofarbstoffe: R., D.R.P. 68567; *Frdl.* II, 732.

c) *4,4'-Derivat, p-Azoxyanilin (*S. 1337*). Schmelzp.: 190° (Sonneborn, *Z. El. Ch.* **6**, 510). Giebt beim Erhitzen mit Anilin und dessen Chlorhydrat ein wasserlösliches Indulin (Soc. St. D., D.R.P. 57167; *Frdl.* II, 194, 562). — Chlorhydrat. Schwer löslich in Wasser, löslich in verdünnter Salzsäure mit rother Farbe (So.).

Ueber Azofarbstoffe des p-Azoxyanilins vgl.: Soc. St. D., D.R.P. 54655; *Frdl.* II, 441; D.R.P. 98970; *C.* **1898** II, 1150. Ueberführung von Azofarbstoffen des p-Nitranilins in solche des p-Azoxyanilins durch Reduction: Soc. St. D., D.R.P. 56456; *Frdl.* II, 441; D.R.P. 91507; *Frdl.* IV, 981. Ueberführung des Azofarbstoffs aus p-Azoxyanilin mittels Schwefelsäure in Oxytrisazofarbstoffe: R., D.R.P. 68567; *Frdl.* III, 732.

***Azoxydimethylanilin, Tetramethyldiaminoazoxybenzol** $C_{16}H_{20}ON_4 = (CH_3)_2N.C_6H_4.N\underset{O}{—}N.C_6H_4.N(CH_3)_2$ (*S. 1338*). b) *p-Verbindung (*S. 1338*). *B.* Beim anhaltenden Kochen von Tetramethyldiamino-Glyoxim-N-phenyläther (S. 396) mit alkoholischer Kalilauge (v. Pechmann, Schmitz, *B.* **31**, 295). Beim Erhitzen von p-Nitrosodimethylanilin für sich auf 190—195° (Sachs, *B.* **32**, 2343). Beim Kochen von p-Nitrosodimethylanilin mit Diphenylcarbinol (Spl. Bd. II, S. 656—657) in Alkohol (Möhlau, Klopfer, *B.* **32**, 2154). — Gelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 241—242° (v. P., Sch.); 239° (M., K.).

***Diacetyl-p,p'-Diaminoazoxybenzol** $C_{16}H_{16}O_3N_4 = (CH_3.CO.NH.C_6H_4)_2N_2O$ (*S. 1338*). *B.* Durch elektrolytische Reduction von Acet-p-Nitranilid (Spl. Bd. II, S. 173) in neutraler Natriumacetatlösung (So., *Z. El. Ch.* **6**, 509). — Schmelzp.: 275°.

Dibenzoyl-Diphenyl-p,p'-Diaminoazoxybenzol, p-Azoxy-Benzoyldiphenylamin $C_{38}H_{28}O_3N_4 = [C_6H_5.N(CO.C_6H_5).C_6H_4]_2N_2O$. *B.* Bei der Elektrolyse von p-Nitrodiphenylbenzamid (Spl. Bd. II, S. 731) in Abwesenheit fixer Alkalien (Rohde, *Z. El. Ch.* **7**, 338). — Gelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 178°.

***Azoxyazobenzol** $C_{12}H_9ON_3$ (*S. 1338, Z. 7 v. u.*). **Ist als Phenylaznitrosobenzol** $C_6H_4\!<\!{}^{N}_{NO}\!>\!N.C_6H_5$ erkannt (WERNER, STIASNY, *B.* **32**, 3262). Schmelzp.: 88,5°. Durch Zinnchlorür und Salzsäure entsteht N-Phenyl-Pseudoaziminobenzol (S. 787).

2. *Verbindungen $C_{14}H_{14}ON_2$ (*S. 1339—1341*).

1) ****o-Azoxytoluol*** $(CH_3.C_6H_4)_2N_2O$ (*S. 1339*). *B.* Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Glyoxim-N-o-Tolyläther (Spl. Bd. II, S. 259) (v. PECHMANN, NOLD, *B.* **31**, 559). Elektrolytisch aus o-Nitrotoluol (Spl. Bd. II, S. 54), welches in wässeriger Alkali- oder Alkalisalz Lösung suspendirt ist (LÖB, *B.* **33**, 2333).

***Diamino-2,2'-Azoxytoluol, Azoxytoluidin** $C_{14}H_{16}ON_4$ $= [CH_3.C_6H_3(NH_2)-]_2N_2O$ (*S. 1339*). a) *4,4'-Diaminoderivat: (*S. 1339*). *B.* Entsteht durch elektrolytische Reduction von 2-Nitro-4-Toluidin (Hptw. Bd. II, S. 482) zusammen mit der entsprechenden Azoverbindung (5,5'-Diamino-2,2'-Dimethylazobenzol, S. 1019), von der es durch Krystallisation der Chlorhydrate getrennt wird (ELBS, SCHWARZ, *J. pr.* [2] **63**, 568). Aus 2-Nitro-4-Toluidin durch Zinkstaub und Alkali (POIRRIER, ROSENSTIEHL, D.R.P. 44554; *Frdl.* II, 438). — Goldgelbe Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 148—148,5°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, ziemlich löslich in siedendem Wasser. Ueber Disazofarbstoffe aus der diazotirten Base s. *Frdl.* II, 438—441. — *$C_{14}H_{16}ON_4.2HCl$. Blassgelbe Blättchen aus Wasser durch conc. Salzsäure. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,264, bei 100° 2,502 Thle. — *$C_{14}H_{16}ON_4.2HCl.PtCl_4$. Gelbliche mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol. — $C_{14}H_{16}ON_4.H_2SO_4$. Gelblichweisse Nadeln aus Wasser.

CH₃ CH₃ / ·N—N· (O) / NH₂ NH₂

S. 1339, Z. 10 v. u. statt: „4-Nitro-o-Toluidin" lies: „2-Nitro-4 Aminotoluol".

Diacetylderivat $C_{18}H_{20}O_3N_4 = [CH_3.C_6H_3(NH.CO.CH_3)-]_2N_2O$. Gelbe lichtbrechende Krystallkörner. Schmelzp.: 280—281° (unter Zersetzung) (E., SCH., *J. pr.* [2] **63**, 564). Ziemlich schwer löslich in allen Mitteln. Schwer verseifbar.

b) *6,6'-Diaminoderivat (*S. 1339*). **Diacetylderivat** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1339, Z. 11 v. u.*

2) ****m-Azoxytoluol*** $(CH_3.C_6H_4)_2N_2O$ (*S. 1340*). *B.* Bei der Einwirkung von Salzsäure auf m-Tolylhydroxylamin (Spl. Bd. II, S. 262), neben anderen Producten (BAMBERGER, *B.* **35**, 3700).

S. 1340, Z. 2 v. o. statt: „825" lies: „835".

4,4'-Bisacetamino-3,3'-Azoxytoluol *s. Hptw. Bd. IV, S. 1341, Z. 11 v. o.*

6,6'-Diamino-3,3'-Azoxytoluol $C_{14}H_{16}ON_4 = [H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)-]_2N_2O$. Braune Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Alkohol, weniger löslich in Aether und Chloroform (ROSENSTIEHL, SUAIS, *C. r.* **134**, 553).

3 und 4) ****p-Azoxytoluol*** $(CH_3.C_6H_4)_2N_2O$ (*S. 1340—1341*). *B.* Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Glyoxim-N-p-Tolyläther (Spl. Bd. II, S. 285) (v. PECHMANN, NOLD, *B.* **31**, 559). Bei der Einwirkung von Natrium auf p-Nitrotoluol (Spl. Bd. II, S. 54) in ätherischer Lösung, neben anderen Producten (J. SCHMIDT, *B.* **32**, 2920). Durch Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf p-Nitrosotoluol (Spl. Bd. II, S. 45—46), neben anderen Producten (BAMBERGER, BÜSDORF, SZOLAYSKI, *B.* **32**, 219).

Chlorazoxytoluol $C_{14}H_{13}ON_2Cl = CH_3\cdot C_6H_3(Cl)\cdot N_2O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf p-Nitrosotoluol, neben anderen Producten (BA., BÜ., SZ., *B.* **32**, 219). — Schmelzp.: 103—104°.

p-Azoxybenzalchlorid $C_{14}H_{10}ON_2Cl_4 = ON_2(C_6H_4.CHCl_2)_2$. *B.* Aus p-Azoxybenzaldehyd (1 Mol.) (S. 1003) und PCl_5 (4 Mol.) durch Erhitzen (ALWAY, *Am* **28**, 44). — Orangefarbene Blättchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 115—116°.

S. 1340, Z. 29 v. o. statt: „M 20" lies: „M. 10".

S. 1340, Z. 5 v. u. statt: „Z. 1869" lies: „Z. 1870".

***2,2'-Diamino-4,4'-Azoxytoluol, 3,3-Diamino-4,4'-Dimethylazoxybenzol** $C_{14}H_{16}ON_4 = CH_3\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot N_2O\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot CH_3$ (*S. 1340, Z. 2 v. u.*). *B.* Aus 4-Nitro

o-Toluidin (Spl. Bd. II, S. 246) durch Reduction mit Zinkstaub in alkalischer Lösung (POIRRIER, ROSENSTIEHL, D.R.P. 44045; *Frdl.* II, 436). — Ueber Disazofarbstoffe aus der diazotirten Base s. *Frdl.* II, 436—441.

2a. Azoxyxylole $C_{16}H_{18}ON_2 = [(CH_3)_2C_6H_3]_2N_2O$.

1) *v-Azoxy-o-Xylol, 2,3,2',3'-Tetramethylazoxybenzol* $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N_2O \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus v-o-Xylylhydroxylamin und 3-Nitroso-1,2-Xylol in alkoholischer Lösung (BAMBERGER, RISING, *A.* **316**, 288). — Schwach strohgelbe Nadeln. Schmelzp.: 116—116,5°. Sehr leicht löslich in Aether und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Petroleumäther.

2) *a-Azoxy-o-Xylol, 3,4,3',4'-Tetramethylazoxybenzol* $CH_3 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N_2O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_3$. *B.* Aus a-o-Xylylhydroxylamin durch Selbstzersetzung (BAMBERGER, RISING, *A.* **316**, 286). Beim Zusammengiessen alkoholischer Lösungen von a-o-Xylylhydroxylamin und 4-Nitroso-1,2-Xylol (B., R.). — Hellcanariengelbe Nadeln. Schmelzp.: 140—140,5°. Leicht löslich in Benzol und warmem Ligroïn, schwer in kaltem Alkohol und Ligroïn.

3) *v-Azoxy-m-Xylol, 2,6,2',6'-Tetramethylazoxybenzol:* $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N_2O \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus v-m-Xylylhydroxylamin und 2-Nitroso-1,3-Xylol in alkoholischer Lösung bei längerem Erwärmen (BAMBERGER, RISING, *A.* **316**, 265). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol + Petroleumäther). Schmelzp.: 88,5—89°. Sehr leicht löslich in Aether, Aceton und Benzol, leicht in Ligroïn und siedendem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol.

4) *a-Azoxy-m-Xylol, 2,4,2',4'-Tetramethylazoxybenzol* $CH_3 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N_2O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_3$. *B.* Beim Leiten von Luft durch eine wässerige Suspension von a-m-Xylylhydroxylamin oder durch Vermischen alkoholischer Lösungen von a-m-Xylylhydroxylamin und 4-Nitroso-1,3-Xylol (BAMBERGER, BRADY, *B.* **33**, 3644). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 76—76,5°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Aceton, Benzol und heissem Petroleumäther, ziemlich schwer in kaltem Alkohol.

5,5'-Diaminoderivat $C_{16}H_{20}ON_4$ = $CH_3 \cdot C_6H_2(CH_3)(NH_2) \cdot N_2O \cdot C_6H_2(CH_3)(NH_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Nitro-1,3,4-Xylidin (Schmelzp.: 123°) durch Zinkstaub und Alkali (POIRRIER, ROSENSTIEHL, D.R.P. 44554; *Frdl.* II, 438). — Ueber Disazofarbstoffe aus der diazotirten Base s. *Frdl.* II, 438.

5) *Azoxy-p-Xylol, 2,5,2',5'-Tetramethylazoxybenzol:* $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N_2O \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Xylylhydroxylamin und Nitroso-p-Xylol in alkoholischer Lösung (BAMBERGER, RISING, *A.* **316**, 290). Neben Nitroso-p-Xylol beim Oxydiren des p-Xylylhydroxylamins in wässeriger Lösung durch Luft oder (neben p-Xylidin) beim Erhitzen desselben auf dem Wasserbade (B., R.). Bei der Einwirkung von Formaldehyd oder Diazomethan auf p-Xylylhydroxylamin, neben Methylen-Bis-2,5-Xylyl-1-Hydroxylamin (B., *B.* **33**, 953; B., TSCHIRNER, *B.* **33**, 958). — Nadeln aus Holzgeist. Schmelzp.: 111—111,5° (B., T.); 110—110,5° (B., R.). Sehr leicht löslich in Aether, Petroleumäther und heissem Alkohol.

3. *Azoxybiphenyl $C_{24}H_{18}ON_2 = (C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2N_2O$ (*S. 1341*).

2) *o-Azoxybiphenyl:* $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N(O)N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus o-Nitrobiphenyl durch überschüssiges alkoholisches Kali (FRIEBEL, RASSOW, *J. pr.* [2] **63**, 458). — Gelbe Krystalle aus Aceton. Schmelzp.: 157—158°. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

Liefert mit alkoholischem Schwefelammon o-Hydrazobiphenyl (Spl. zu Bd. IV, S. 1504), mit alkoholischem Zinnchlorür Diphenylbenzidin.

4. *α-Azoxynaphtalin $C_{20}H_{14}ON_2 = (C_{10}H_7)_2N_2O$ (*S. 1341—1342*).

Die im Hauptwerk über diese Verbindung enthaltenen Angaben (S. 1341, Z. 13—10 v. u.) sind zu streichen. Vgl. WACKER, *A.* **317**, 375. *B.* Durch Schmelzen von α-Naphtylhydroxylamin auf dem Wasserbade an der Luft (W., *A.* **317**, 381). — *Darst.* Man erhitzt eine Lösung von 1 Thl. Nitronaphtalin in einer Mischung von 7 Thln. 96%igem Alkohol und 1,2 Thln. Wasser mit 1½—2 Thln. NH_4Cl auf dem Wasserbade zum Kochen, trägt möglichst rasch in die siedende Flüssigkeit 1,2—1,5 Thle. Zinkstaub ein, saugt nach etwa ¼-stdg. Kochen ab, wäscht mit etwas warmem Alkohol, giesst das alkoholische Filtrat in kaltes Wasser, filtrirt, wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser und befreit durch Digeriren mit Alkohol vom α-Naphtylhydroxylamin (W., *A.* **317**, 379). — Aus Alkohol bei langsamer Krystallisation granatrothe rhombische (WEBER) Krystalle. Schmelzp. 126,5—127°. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe, die langsam in Blau umschlägt. Erleidet bei kurzem Kochen mit 60—70%iger Schwefelsäure Umlagerung (Oxyazokörper?). Bei anhaltender Belichtung färbt sich die verdünnte schwach gelb gefärbte alkoholische Lösung bezw. die mit dieser Lösung imprägnirten ungefärbten Stoffe in kurzer Zeit roth. Liefert bei der Reduction 1,1′-Hydrazonaphtalin (Hptw. Bd. IV, S. 1503—1504).

5,5′-Dinitroazoxynaphtalin $C_{20}H_{12}O_5N_4$ =

NO₂ — N₂O (Strukturformel)

B. Man suspendirt 20 Thle. fein pulverisirtes 1,5-Dinitronaphtalin in 160 Thln. Alkohol, setzt 20 Thle. NH_4Cl hinzu, erhitzt zum Kochen, entfernt die Wasserbadflamme, trägt 40 Thle. Zinkstaub innerhalb 15 Minuten ein, kocht weitere 15 Minuten, saugt heiss ab und lässt auskrystallisiren. Zur Reinigung krystallisirt man bei Wasserbadtemperatur zunächst aus Pyridin, dann aus Benzol um (WACKER, *A.* **321**, 65). — Orangegelbes bis braunrothes Pulver (getrocknet). Zersetzt sich oberhalb 200° langsam unter Bräunung. Löslich in conc. Schwefelsäure mit rother Farbe, die beim Erwärmen in Blauviolett umschlägt.

***Azoxynaphtalindisulfonsäure(5,5′)** $C_{20}H_{14}O_7N_2S_2$ =

SO₃H — N₂O (Strukturformel)

(*S. 1341, Z. 9 v. u.*). *B.* Man erwärmt eine Lösung von 1 Thl. 1,5-nitronaphtalinsulfonsaurem Natrium und 0,4—0,5 Thln. Traubenzucker in 6 Thln. Wasser und 2 Thln. 33%iger Natronlauge zunächst auf 40—50°, später auf 60°, und krystallisirt das sich abscheidende Natriumsalz aus Wasser um; Ausbeute: 65% (W., *A.* **321**, 66). Man suspendirt 1 Thl. 1,5-nitronaphtalinsulfonsaures Natrium in 5 Thln. Alkohol, setzt 1 Thl. Phenylhydrazin und 1 Thl. 33%ige Natronlauge zu, mässigt die Reaction eventuell durch Kühlen, erwärmt nach beendigter Gasentwickelung noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, kühlt, saugt ab und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um (W.). — Lagert sich unter dem Einfluss des Sonnenlichtes oder von conc. Schwefelsäure um, jedoch sind die beiden Umlagerungsproducte nicht identisch. — $Na_2 . C_{20}H_{12}O_7N_2S_2 + 2H_2O$. Schwach gelblich gefärbte Prismen oder Blättchen. Verliert das Krystallwasser bei 110—120°. Färbt Wolle in angesäuertem Bade schwachgelb.

Umlagerungsproduct, Oxyazonaphtalindisulfonsäure(5,5′) (?) $C_{20}H_{14}O_7N_2S_2$. *B.* Durch Zersetzung der wässerigen Lösung der azoxynaphtalindisulfonsauren Salze (s. o.) mit conc. Salzsäure oder Schwefelsäure (W., *A.* **321**, 68). — Blaugrüne Flocken. — $(NH_4)_2C_{20}H_{12}O_7N_2S_2$ (bei 110°). Goldglänzende Blättchen, trocken ein rothes Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser mit gelbrother Farbe, die auf Zusatz von Alkalilauge intensiv rothviolett wird. Löslich in conc. Schwefelsäure mit rothstichigblauer Farbe. Färbt ungebeizte Wolle in schwach angesäuertem Bade orangeroth.

Azoxynaphtalintetrasulfonsäure(3,3′,8,8′)
$C_{20}H_{14}O_{13}N_2S_4$ =

SO₃H — SO₃H — N₂O (Strukturformel)

— $K_4 . C_{20}H_{10}O_{13}N_2S_4$. *B.* Man mischt eine Lösung von 1 Thl. 1,3,8-nitronaphtalindisulfonsaurem Natrium in 4 Thln. Wasser mit 5 Thln. 33%iger Kalilauge, setzt 0,3—0,4 Thle. Traubenzucker, gelöst in wenig Wasser zu und erwärmt langsam auf 50°. Sobald sich eine Probe in conc. Schwefelsäure mit carmoisinrother Farbe löst, kühlt man ab, filtrirt, löst das Salz zur weiteren Reinigung in heissem Wasser und salzt mit conc. Kalilauge aus (W., *A.* **321**, 69). — Orangerothes Pulver (bei 110° getrocknet). Löslich in Wasser mit gelber, in conc. Schwefelsäure mit carmoisinrother F… Schwefelsäure schwer um.

S. 1341, Z. 2 v. u. statt: „$C_{20}H_{14}N_2O$" lu…

4a. Azoxydihydrostilben $C_{14}H_{12}ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2}{N \text{—} N}>C_6H_4$ (N—O—N) *vgl.* **Toluylenazoxytoluol(?)**, *Hptw. Bd. II, S. 92 und Spl. Bd. II, S. 55.*

5. *Derivate des **4,4'-Azoxystilbens** $C_{14}H_{10}ON_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH.C_6H_4.N}{CH.C_6H_4.N}>O$ (*S. 1342*).

p-Azoxystilbendisulfonsäure *vgl.* **„Sonnengelb"**, *Spl. Bd. II, S. 80, Z. 10 v. o.*

B. *Derivate der Phenole, Alkohole und Säuren (*S. 1342–1345*).

1. *Azoxyphenol, Dioxy-Azoxybenzol $C_{12}H_{10}O_3N_2 = (HO.C_6H_4)_2N_2O$ (*S. 1342–1343*).

a) **o-Derivat* (*S. 1342*). **Dimethyläther, o-Azoxyanisol** $C_{14}H_{14}O_3N_2 = (CH_3.O.C_6H_4)_2N_2O$. *B.* Aus o-Chlornitrobenzol (Spl. Bd. II, S. 50) und Natriummethylat in sehr verdünnter methylalkoholischer Lösung (BRAND, *J. pr.* [2] **67**, 150). Aus o-Nitrophenetol (Hptw. Bd. II, S. 679, Z. 8 v. u.) durch Einwirkung von Natriummethylat (B.). — *Darst.* Nitroanisol (30 g) (Spl. Bd. II, S. 376) wird mit Natriummethylat in Methylalkohol (20 g Natrium) gekocht (STARKE, *J. pr.* [2] **59**, 206). — Orangegelbe Prismen aus Methylalkohol. Schmelzp.: 81°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether. Lässt sich in saurer Lösung zu o-Anisidin (Spl. Bd. II, S. 385) und Dianisidin (Spl. Bd. II, S. 601) elektroreduciren.

Diphenyläther $C_{24}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5.O.C_6H_4.N_2O.C_6H_4.O.C_6H_5$. *B.* Durch elektrolytische Reduction von Phenyl-o-Nitrophenyläther (Spl. Bd. II, S. 377) (HÄUSSERMANN, SCHMIDT, *B.* **34**, 3769). — Gelblichrothe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in Aceton, Aether und Benzol, weniger in Eisessig.

b) **p-Derivat* (*S. 1342–1343*). ***Dimethyläther, p-Azoxyanisol** $C_{14}H_{14}O_3N_2 = (CH_3.O.C_6H_4)_2N_2O$ (*S. 1342*). Schmilzt bei 116° scharf zu einer trüben Flüssigkeit, die wiederum ganz scharf bei 134° plötzlich klar wird (GATTERMANN, RITSCHE, *B.* **23**, 1740; LEHMANN, *B.* **23**, 1745). Zu dieser Erscheinung („fliessende Krystalle") vgl.: L., *Ph. Ch.* **5**, 427; SCHENCK, *C.* **1897** I, 788; *Ph. Ch.* **27**, 167; TAMMANN, *W.* [4] **4**, 524; [4] **8**, 105; SCHE., SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **29**, 546. Aenderung der Schmelzwärme, des Umwandlungspunktes und des Schmelzpunktes durch Druck: HULETT, *Ph. Ch.* **28**, 629. p-Azoxyanisol als kryoskopisches Lösungsmittel: AUWERS, *Ph. Ch.* **32**, 58. Dielektrisches Verhalten: ABEGG, SEITZ, *Ph. Ch.* **29**, 491.

***Diäthyläther, p-Azoxyphenetol** $C_{16}H_{18}O_3N_2 = (C_2H_5.O.C_6H_4)_2N_2O$ (*S. 1343*). *B.* Durch Reduction von p-Nitrophenetol (Spl. Bd. II, S. 378, Z. 7 v. u.) mit 10%igem Natriumamalgam (KINZEL, *Ar.* **229**, 348). — Schmilzt bei 134° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 165° klar wird (G., R., *B.* **23**, 1742). Zu dieser Erscheinung vgl. oben die Angaben bei Azoxyanisol. Giebt mit Chloralhydrat eine rothe Färbung (K.).

Diphenyläther $C_{24}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5.O.C_6H_4.N_2O.C_6H_4.O.C_6H_5$. *B.* Durch elektrolytische Reduction von Phenyl-p-Nitrophenyläther (Spl. Bd. II, S. 379) (HÄUSSERMANN, SCHMIDT, *B.* **34**, 3770). — Orangegelbe Blättchen. Schmelzp.: 115°. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Aceton und Petroleumäther.

Di-p-tolyläther, p-Azoxy-Phenyl-p-tolyläther $C_{26}H_{22}O_3N_2 = C_7H_7.O.C_6H_4.N_2O.C_6H_4.O.C_7H_7$. *B.* Durch elektrolytische Reduction von p-Nitrophenyl-p-Tolyläther (HÄ., SCHM., *B.* **34**, 3770). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in Benzol, etwas weniger in Aceton, schwer in Petroleumäther.

Bis-p-phenoxyphenyläther $C_{36}H_{26}O_5N_2 = C_6H_5.O.C_6H_4.O.C_6H_4.N_2O.C_6H_4.O.C_6H_4.O.C_6H_5$. *B.* Durch elektrolytische Reduction von Hydrochinon-phenyl-p-nitrophenyläther (HÄ., SCHM., *B.* **34**, 3770). — Hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 183°. Ziemlich löslich in Benzol.

4,4'-Dimethoxy-3,5,3',5'-Tetrabromazoxybenzol, Tetrabrom-p-Azoxyanisol $C_{14}H_{10}O_3N_2Br_4 = \left[CH_3.O.C_6H_2Br_2\right]_2N_2O$ (Br in 3,5). *B.* Durch Kochen von 3,4,5-Tribromnitrobenzol (Spl. Bd. II, S. 52) mit Natriummethylatlösung (JACKSON, FISKE, *B.* **35**, 1131). — Gelblichweisse Nadelbüschel aus Benzol. Schmelzp.: 214°.

4,4'-Diäthoxy-3,5,3',5'-Tetrabromazoxybenzol $C_{16}H_{14}O_3N_2Br_4 = (C_2H_5O.C_6H_2Br_2)_2N_2O$. *B.* Durch Kochen von 3,4,5-Tribromnitrobenzol (Spl. Bd. II, S. 52) oder 4-Nitro-2,6-Dibromphenetol (Hptw. Bd. II, S. 699, Z. 6 v. o.) mit Natriumäthylatlösung (J., F., *B.* **35**, 1132). — Gelblichweisse Nadeln (aus Benzol oder Ligroïn). Schmelzp.: 168°.

Monooxyazoxybenzol, Benzol-azoxy-phenol $C_{12}H_{10}O_2N_2 = HO.C_6H_4.N_2O.C_6H_5$.

1) ***o-Oxyazoxybenzole***

$$(OH)C_6H_4\cdot N_2O\cdot C_6H_5 = O{:}C_6H_4{:}N_2(OH)\cdot C_6H_5 = O{:}C_6H_4{:}NO.NH\cdot C_6H_5.$$

Es existiren zwei verschiedene o-Oxyazoxybenzole, eins vom Schmelzp.: 75,5—76° und eins vom Schmelzp.: 108—108,5°. Die Verschiedenheit dürfte auf cis-trans-Isomerie beruhen. Die Verbindungen zeigen dasselbe chemische Verhalten; doch zeigt die bei 75,5—76° schmelzende Verbindung grössere Reactionsgeschwindigkeit (BAMBERGER, *B.* **35**, 1614).

α) o-Oxyazoxybenzol vom Schmelzp.: 75,5—76°. *B.* Bei der Einwirkung wässeriger Natronlauge auf Nitrosobenzol, neben viel Azoxybenzol und zahlreichen anderen Verbindungen (B., *B.* **33**, 1952). Durch Zersetzung von Nitrosobenzol in Benzollösung, neben anderen Verbindungen (B., *B.* **35**, 1611). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 75,5° bis 76°. Leicht löslich, ausser in kaltem Petroleumäther. Ziemlich leicht flüchtig mit Dampf, in Natronlauge und Soda mit orangerother Farbe löslich. Reductionsmittel spalten in o-Aminophenol (Spl. Bd II, S. 385) und Anilin. Mit conc. Schwefelsäure entsteht o-Oxyazobenzol (S. 1033). Wird in ätzalkalischer Lösung von $KMnO_4$ zu Isodiazobenzolsalz oxydirt (B., *B.* **33**, 1958). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat entsteht ein Acetylderivat. Mit Diazobenzol entsteht Benzolazo-o-oxyazoxybenzol (S. 1039) (B., *B.* **35**, 1617).

Acetylderivat $C_{14}H_{12}O_3N_2 = CH_3.CO.O.C_6H_4.N_2O.C_6H_5$. Gelbe Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 56—57°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Aether und Benzol, schwer in kaltem Ligroïn (B., *B.* **35**, 1617).

β) o-Oxyazoxybenzol vom Schmelzp.: 108—108,5°. Iso-o-oxyazoxybenzol $O{\cdot}C_6H_4{:}N.N(OH).C_6H_5$(?). *B.* Bei der Einwirkung wässeriger Natronlauge auf Nitrosobenzol, neben viel Azoxybenzol und zahlreichen anderen Verbindungen (B., *B.* **33**, 1953). Durch Zersetzung von Nitrosobenzol in Benzollösung, neben anderen Verbindungen (B., *B.* **35**, 1611). — Goldgelbe, stark lichtbrechende Nadeln aus Petroleumäther oder Alkohol. Schmelzp.: 108—108,5°. Leicht löslich in Chloroform, Aether und heissem Ligroïn, schwer in kaltem Alkohol. In Aetzalkalien mit goldgelber Farbe, in Soda und Ammoniak dagegen sehr wenig löslich. $KMnO_4$ in ätzalkalischer Lösung oxydirt zu Isodiazobenzolsalz. Reductionsmittel spalten in o-Aminophenol und Anilin. Conc. Schwefelsäure reducirt zu o-Oxyazobenzol; die Reaction erfolgt aber langsamer als bei der isomeren Verbindung. Mit Diazobenzol erfolgt langsame Kuppelung zu einem bei 124—124,5° schmelzenden Körper $C_{18}H_{14}O_2N_4$ (S. 1040) (B., *B.* **35**, 1620).

2) ***p-Oxyazoxybenzol*** $HO.C_6H_4.N_2O.C_6H_5$. *B.* Bei der Einwirkung wässeriger Natronlauge auf Nitrosobenzol, neben viel Azoxybenzol und zahreichen anderen Verbindungen (BAMBERGER, *B.* **33**, 1953). Durch Zersetzung von Nitrosobenzol in Benzollösung (B., *B.* **35**, 1611). Aus Phenylhydroxylamin und p-Nitrosophenol (Spl. Bd. II, S. 375—376) in alkoholischer Lösung (B., *B.* **35**, 1624). — Gelbe Nadeln (aus Ligroïn oder Benzol). Schmelzp.: 156,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in kaltem Benzol, sehr wenig flüchtig mit Wasserdampf. $KMnO_4$ oxydirt die ätzalkalische Lösung zu Isodiazobenzolsalz. Wird von Zinkstaub in Salmiaklösung zu p-Aminophenol (Spl. Bd. II, S. 397) und Anilin reducirt.

Acetylderivat $C_{14}H_{12}O_3N_2 = CH_3.CO.O.C_6H_4.N_2O.C_6H_5$. Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 88,5—89,5° (corr.). Sehr leicht löslich in heissem Alkohol, Aceton, Chloroform und Aether (B., *B.* **35**, 1611).

2a. l-Azoxynaphtol(2) $C_{20}H_{14}O_3N_2 = [C_{10}H_6(OH)]_2N_2O$

Diäthyläther $C_{24}H_{22}O_3N_2 = (C_2H_5.O.C_{10}H_6)_2N_2O$. *B.* Aus 1-Nitronaphtol(2)-Aethyläther (Spl. Bd. II, S. 524) durch elektrolytische Reduction in Gegenwart von Ammoniumacetat (ROHDE, *Z. El., Ch.* **7**, 841). — Aus heissem Eisessig oder Benzol gelbe Blättchen. Schmelzp.: 205°.

2b. o-Azoxybenzylalkohol $C_{14}H_{14}O_3N_2 = (HO.CH_2.C_6H_4)_2N_2O$.

B. Durch Oxydation von o-Hydroxylaminobenzylalkohol mit Natriumbichromat und Schwefelsäure (BAMBERGER, *B.* **36**, 837). Aus o-Nitroso- und o-Hydroxylamino-Benzylalkohol in Alkohol (B., *B.* **36**, 839). — Strohgelbe Nadeln. Schmilzt bei 123° (corr.) nach vorherigem Sintern. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich löslich in heissem Ligroïn, ziemlich schwer in Wasser und Aether.

3. *Azoxybenzoësäure $C_{14}H_{10}O_5N_2$ = $(HO_2C.C_6H_4)_2N_2O$ (*S. 1343—1344*).

1) ***o-Azoxybenzoësäure*** (*S. 1343*). *B.* Bei der Einwirkung von Natronlauge auf o-Azidobenzoësäure (S. 802) (Bamberger, Demuth, *B.* **36**, 874). — Schwach gelb gefärbte Blättchen. Schmelzp.: 248° (Ciamician, Silber, *R. A. L.* [5] **11** I, 283). — Das Phenylhydrazinsalz bildet gelbliche Nadeln vom Schmelzp.: 162° (corr.) (Bad auf 159° vorgeheizt).

Diäthylester $C_{18}H_{18}O_5N_2$ = $(C_2H_5.O_2C.C_6H_4)_2N_2O$. *B.* Aus o-Nitrobenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 9) bezw. o-Nitrobenzoësäureäthylester (Hptw. Bd. II, S. 1230) in alkoholischer Lösung unter der Einwirkung des Lichtes (C., S., *R. A. L.* [5] **11** I, 283). Aus dem Silbersalz der o-Azoxybenzoësäure und C_2H_5J (F. Meyer, Dahlem, *A.* **326**, 345). Schwach gelblich gefärbte, vierseitige Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 76—77° (M., Da.). — Prismen. Schmelzp.: 81—82° (C., S.). Löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

S. 1343, Z. 10 v. u. statt: „$C_{14}H_9N_2O_3$" *lies:* „$C_{14}H_9N_2O_5$".

2) ***m-Azoxybenzoësäure*** (*S. 1343—1344*). **Dimethylester** $C_{16}H_{14}O_5N_2$ = $(CH_3.O_2C.C_6H_4)_2N_2O$. *B.* Aus m-azoxybenzoësaurem Silber (Hptw. Bd. IV, S. 1344) und CH_3J (F. Meyer, Dahlem, *A.* **326**, 343). — Schwach gelblich gefärbte Blättchen (aus Methylalkohol.) Schmelzpunkt: 134°. Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

***Diäthylester** $C_{18}H_{18}O_5N_2$ = $(C_2H_5.O_2C.C_6H_4)_2N_2O$ (*S. 1344*). *B.* Aus m-azoxybenzoësaurem Silber (Hptw. Bd. IV, S. 1344) und C_2H_5J (F. M., D., *A.* **326**, 342). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 78°. Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

3) ***p-Azoxybenzoësäure*** (*S. 1344*). *B.* Aus p-Nitrobenzoësäure (Spl. Bd. II, S. 774) in alkalischer Lösung durch Reduction mit 5%igem Natriumamalgam (F. Meyer, Dahlem, *A.* **326**, 337).

Dimethylester $C_{16}H_{14}O_5N_2$ = $(CH_3.O_2C.C_6H_4)_2N_2O$. *B.* Aus p-azoxybenzoësaurem Silber (Hptw. Bd. IV, S. 1344) und CH_3J in Benzol bei Wasserbadwärme (F. M., D., *A.* **326**, 340). Im Gemisch mit dem entsprechenden Azoester (S. 1054) durch Reduction von p-Nitrobenzoësäuremethylester (Spl. Bd. II, S. 774) mit Natriumamalgam (F. M., D.). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 202,5° (corr. 207°). Schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, löslich in heissem Benzol, Eisessig und Aceton.

Diäthylester $C_{18}H_{18}O_5N_2$ = $(C_2H_5.O_2C.C_6H_4)_2N_2O$. *B.* Aus p-azoxybenzoësaurem Silber (Hptw. Bd. IV, S. 1344) und C_2H_5J in Benzol bei Wasserbadwärme (F. M., D., *A.* **326**, 334.) — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 114,5° (corr.) zu einer trüben Flüssigkeit, welche bei 122,5° (corr.) klar wird.

*Derivate der Aldehyde und Ketone (*S. 1345*).

Vor 1. Benzol-azoxy-Acetaldehyd $C_8H_8O_2N_2$ = $C_6H_5.N\text{—}(O)\text{—}N.CO.CH_3$.

p-Chlorbenzol-azoxy-acetaldoxim $C_8H_8O_2N_3Cl$ = $C_6H_4Cl.N\text{—}(O)\text{—}N.C(:NOH).CH_3$.

B. Durch Oxydation von p-Chlorbenzolhydrazoacetaldoxim (Spl. zu Bd. IV, S. 1508) mit salpetriger Säure in salzsaurer Lösung (Bamberger, *B.*, **35**, 58; B., Grob, *B.*, **35**, 77). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Chloroform + Petroleumäther). Schmelzp.: 101,5°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, etwas löslich in Wasser, schwer in Petroleumäther.

1. *Azoxybenzaldehyd $C_{14}H_{10}O_3N_2$ = $(OHC.C_6H_4)_2N_2O$ (*S. 1345*).

1) ***p-Azoxybenzaldehyd*** (*S. 1345*). *B.* Aus der p-Nitrobenzylidenverbindung des p-Hydroxylaminobenzaldehyds (Spl. Bd. III, S. 38) durch Oxydation mit $FeCl_3$ (Gattermann, *B.* **29**, 30, 37; Alway, *Am.* **28**, 34). Aus dem „secundären Product" der elektrolytischen Reduction des p-Nitrobenzaldehyds (Spl. Bd. III, S. 10) durch Einwirkung von $FeCl_3$ oder von verdunnten Säuren (A., *Am.* **28**, 39). — *Darst.* Aus p-Azoxybenzylidenbasen (s. u.) durch Säuren (Höchster Farbw., D.R.P. 111384; *C.* **1900**, II, 612; vgl. A., *B.* **35**, 2438; *Am.* **28**, 475). — Gelbe Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 194—195,5° (corr.). Schwer löslich in heissem Wasser, kaltem Alkohol und Ligroïn, leicht in Benzol und Eisessig. Wird von verdunnten Säuren nicht angegriffen. Bei Oxydation mit Chromsäure in Eisessig entsteht p-Azoxybenzoësäure (s. o.), bei Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure werden rothe Krystalle erhalten. Löslich in conc. Schwefelsäure mit Orangefarbe. Liefert durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure auf 110—120° einen Oxyazofarbstoff (vgl. A., *Am.* **28**, 476).

gesetzt, dass das Phenol die Parastellung und eine Orthostellung zur OH-Gruppe frei enthält, Oxydisazokörper, wie $HO \cdot C_6H_3(N:N.C_6H_5) \cdot N:N.C_6H_5$; **diese bilden sich als Nebenproducte auch häufig bei der Einwirkung gleichmolekularer Mengen aus nicht parasubstituirten** Phenolen (Fall 1a).

In der Naphtalinreihe erleidet die Regel 1a eine Modification, wenn die Ortho- oder Peri-Stelle zu demjenigen chemischen Orte, an welchem der Eingriff des Azorestes behufs Bildung einer Paraoxyazoverbindung erfolgen müsste, besetzt ist; es entsteht dann auch bei freier Parastellung ein Orthooxyazokörper (vgl. GATTERMANN, SCHULZE, *B.* **30**, 50).

Bildungsgeschwindigkeit der Aminoazokörper und Oxyazokörper bei der Kuppelung von Diazokörpern mit tertiären Aminen bezw. mit Phenolen: GOLDSCHMIDT, MERZ, *B.* **30**, 670; G., BÜRKLE, *B.* **32**, 355; G., KELLER, *B.* **35**, 3534.

Amino- und Oxy-Azoverbindungen der Benzolreihe gehen bei der *Oxydation* in schwefelsaurer Lösung durch Braunstein, Ammoniumpersulfat, Bleisuperoxyd oder Elektrolyse in die entsprechenden Azoverbindungen der Diphenylreihe unter Verkettung zweier Moleküle über (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 84593, 87976, 88595, 88596, 88597; *Frdl.* **IV**, 846—855); so entsteht z. B. aus Benzolazonaphthionsäure (dem Kuppelungsproduct aus diazotirtem Anilin und Naphthionsäure) $C_6H_5.N_2.C_{10}H_5(NH_2)(SO_3H)$ durch Oxydation dasselbe Product $(SO_3H)C_{10}H_5(NH_2).N_2.C_6H_4.C_6H_4.N_2.C_{10}H_5(NH_2)(SO_3H)$, welches durch Kuppelung von tetrazotirtem Benzidin mit Naphthionsäure erhalten wird.

Zur *Systematik der Azofarbstoffe* vgl.: BUCHERER, *C.* **1902** I, 917.

Ueber quantitative Bestimmung **von Azoderivaten durch Reduction mit Titantrichlorid** vgl. KNECHT, HIBBERT, *B.* **36**, 1552.

A. *Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (*S. 1347—1389*).

1. *Azobenzol $C_{12}H_{10}N_2 = C_6H_5.N:N.C_6H_5$ (*S. 1347—1376*). *B.* Durch Oxydation des Hydrazobenzols in alkalischer Lösung mittels Nitrobenzols [auf diese Reaction ist die Bildung des Azobenzols bei der elektrolytischen Reduction des Nitrobenzols (s. u.) zurückzuführen] (HABER, SCHMIDT, *Ph. Ch.* **32**, 280). Durch Erhitzen von Hydrazobenzol mit absolutem Alkohol auf 120—130°, neben Anilin (BIEHRINGER, BUSCH, *B.* **36**, 339). Neben anderen Producten bei der Einwirkung von H_2SO_4 auf Azoxybenzol (LACHMAN, *Am. Soc.* **24**, 1186). Bei der Einwirkung von Nitrosobenzol auf Monomethylanilin in Eisessiglösung (BAMBERGER, VUK, *B.* **35**, 713). Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Phenylhydroxylamin (Spl. Bd. II, S. 241) (BA., BRADY, *B.* **33**, 274). Beim Erhitzen von Phenylhydroxylamin mit Anilin und dessen Chlorhydrat auf 130°, neben anderen Producten (BA., LAGUTT, *B.* **31**, 1506). In geringer Menge durch Zersetzung von Benzoldiazoniumchlorid mit Kupferchlorür bei 0° (HANTZSCH, BLAGDEN, *B.* **33**, 3556). Aus Diazobenzol beim Behandeln mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung (VORLÄNDER, MEYER, *A.* **320**, 127). Bei der Einwirkung von Chlorkalklösung auf Phenylhydrazin (BRUNNER, PELET, *B.* **30**, 284). Bei der Oxydation von Anilin mit HClO, neben anderen Producten (in Folge der Condensation von Nitrosobenzol mit Anilin) (BA., TSCHIRNER, *B.* **31**, 1523). — *Darst.* Durch elektrolytische Reduction von Nitrobenzol in alkoholischer Lösung von NaOH oder Natriumacetat (Ausbeute: theoretisch) (LÖB, *B.* **33**, 2331). Durch elektrolytische Reduction von Nitrobenzol in wässerig alkalischer Suspension bei Anwendung von Bleikathoden (BAYER & Co., D.R.P. 121900; *C.* **1901** II, 153) bezw. bei Gegenwart von Bleiverbindungen (B. & Co., D.R.P. 121899; *C.* **1901** II, 153). Durch Elektrolyse der Suspension von Nitrobenzol in conc. Natronlauge oberhalb 95° (Höchster Farbw., D.R.P. 141535; *C.* **1903** I, 1283). Aus Azoxybenzol bezw. Nitrobenzol durch Eisen und Natronlauge (Chem. Fabr. Weiler ter Meer, D.R.P. 138496; *C.* **1903** I, 372).

Monokline Krystalle (BORIS, *R. A. L.* [5] 8 I, 575, 585). Krystallisationsgeschwindigkeit: FRIEDLÄNDER, TAMMANN, *Ph. Ch.* **24**, 152. Kp_{749}: 295—297° (corr.) (JACOBSON, LISCHKE, *A.* **303**, 369 Anm.). Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 788. Liefert bei der Behandlung mit kalter conc. Salpetersäure 4,4′-Dinitroazobenzol (S. 1008), p-Nitroazoxybenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1336) und p-Nitroazobenzol (S. 1008); in warmem Eisessig entsteht durch rauchende Salpetersäure ein Gemisch derselben Verbindungen; durch heisse rauchende Salpetersäure entstehen 2,4,4′-, 2,4,3′- und 2,4,2′-Trinitroazoxybenzol (S. 996—997) (WERNER, STIASNY, *B.* **32**, 3267 ff.). Addirt Benzolsulfinsäure zu Phenylsulfonhydrazobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1348) (HANTZSCH, GLOGAUER, *B.* **30**, 2555). Liefert beim Erhitzen mit p-Phenylendiamin in Gegenwart von dessen Chlorhydrat auf 180—200° ein wasserlösliches Indulin (BAYER & Co., D.R.P. 53198; *Frdl.* **II**, 192).

S. 1348, Z. 27/26 v. u. statt: „entsteht p-Nitrobenzaldehyd“ lies: „entsteht p-Nitrobenzanilid“.

***Dichlorazobenzol** $C_{12}H_8N_2Cl_2 = C_6H_4Cl.N:N.C_6H_4Cl$ (*S. 1349*). a) *3,3'-Dichlorazobenzol (*S. 1349*). *B.* Aus diazotirtem m-Chloranilin (Spl. Bd. II, S. 140) mittels ammoniakalischer Kupferoxydullösung (VORLÄNDER, MEYER, *A.* **320**, 130). Entsteht aus dem zunächst durch elektrolytische Reduction des m-Chlornitrobenzols (Spl. Bd. II, S. 50) gebildeten 3,3'-Dichlorazoxybenzol (vgl. S. 996) durch weitere Einwirkung des elektrischen Stromes (Anilin-Fabr. WÜLFING, D.R.P. 108427; *C.* **1900** I, 1175).

b) *4,4'-Dichlorazobenzol (*S. 1349*). *B.* Aus diazotirtem p-Chloranilin mittels ammoniakalischer Kupferoxydullösung (V., M., *A.* **320**, 130).

c) 2,2'-Dichlorazobenzol. *B.* Aus diazotirtem o-Chloranilin (Spl. Bd. II, S. 140) durch ammoniakalische Kupferoxydullösung (V., M., *A.* **320**, 129). Aus o-Chlornitrobenzol (Spl. Bd. II, S. 50) durch conc. Natriummethylatlösung (BRAND, *J. pr.* [2] **67**, 145). — Orangefarbene Nadeln (aus Petroleumäther oder Alkohol). Schmelzp.: 137° (V., M.); 136° (B.). Liefert durch elektrolytische Reduction in Gegenwart von $SnCl_2$ o-Choranilin und 3,3'-Dichlorbenzidin (S. 640)

2,4,2',4'-Tetrachlorazobenzol $C_{12}H_6N_2Cl_4 = Cl_2C_6H_3.N:N.C_6H_3Cl_2$. *B.* Aus 2,2'-Dinitroazobenzoldisulfonsäure(4,4') (S. 1015) durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 160° (ZINCKE, *B.* **34**, 2855). — Lachsfarbige Nadeln. Schmelzp.: 161–162°. Leicht löslich in Benzin und Benzol, löslich in Alkohol und Eisessig. Wird beim Reiben stark elektrisch. Bei der Reduction entsteht 2,4-Dichloranilin (Spl. Bd. II, S. 140).

2,4,6,2',4',6'-Hexachlorazobenzol $C_{12}H_4N_2Cl_6 = C_6H_2Cl_3.N:N.C_6H_2Cl_3$. *B.* Aus 2,4,6-Trichloranilin (Spl. Bd. II, S. 140) durch 2,4-Dichlorphenylacetylstickstoffbromid in Chloroformlösung (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 467). — Dunkelrothe Nadeln (aus Alkohol + Chloroform). Schmelzp.: 188°. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Chloroform. Durch Zinn und Salzsäure wird es zu Trichloranilin reducirt.

***Bromazobenzol** $C_{12}H_9N_2Br = C_6H_5.N:N.C_6H_4Br$ (*S. 1349*).

S. 1349, Z. 31 v. u. statt: „87°“ lies: „187°“.

c) *p-Bromazobenzol (*S. 1349*). Schmelzp.: 88°. Bei der Reduction und Umlagerung durch HCl-haltige $SnCl_2$ Lösung entstehen 2-Amino-5 Bromdiphenylamin (S. 362 bis 363), 5-Bromdiphenylin (S. 638) und wahrscheinlich auch 4'-Brom-4-Aminodiphenylamin (S. 380) neben geringen Mengen Benzidin (S. 639), sowie p-Bromanilin (Spl. Bd. II, S. 141) und Anilin (JACOBSON, GROSSE, *A.* **303**, 320).

***Dibromazobenzol** $C_{12}H_8N_2Br_2 = BrC_6H_4.N:N.C_6H_4Br$ (*S. 1349*). c) *4,4'-Dibromazobenzol (*S. 1349*). *B.* Aus diazotirtem p-Bromanilin (Spl. Bd. II, S. 141) durch ammoniakalische Kupferoxydullösung (VORLÄNDER, MEYER, *A.* **320**, 130). Als Nebenproduct bei der Einwirkung von p-Phenylendiamin auf p-Bromnitrobenzol (Spl. Bd. II, S. 52) (BANDROWSKI, *C.* **1900** II, 852).

***p-Jodazobenzol** $C_{12}H_9N_2J = C_6H_5.N:N.C_6H_4J$ (*S. 1350*). Giebt bei der Reduction und Umlagerung mittels $SnCl_2$ in alkoholischer Lösung 5 Joddiphenylin (S. 638) und 2-Amino-5-Joddiphenylamin (S. 363) neben Anilin, p-Jodanilin (Hptw. Bd. II, S. 317) und wahrscheinlich auch Benzidin (JACOBSON, FERTSCH, HEUBACH, *A.* **303**, 330).

S. 1350, Z. 8 v. o. statt: „B. 69“ lies: „Soc. 69“.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1350, Z. 14 v. o. als ***2,4-Dinitrosoazobenzol** *aufgeführte Verbindung ist als* **N-Phenyl-Pseudoazimino-p-nitrobenzol** $C_{12}H_8O_2N_4 = C_6H_5.N\langle{}^{N}_{N}\rangle C_6H_3.NO_2$ *zu betrachten.* Vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 390.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1350, Z. 23 v. o. als ***3-Chlor-6-Nitrosoazobenzol** *aufgeführte Verbindung ist als* **Phenylaznitroso-m-Chlorbenzol** $C_{12}H_8ON_3Cl = C_6H_5.N\langle{}^{N\cdot}_{N(:O)\cdot}\rangle C_6H_3\cdot Cl$ *zu betrachten.* Vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 392.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1350, Z. 27–35 v. o. als ***Chlor-2',4'-Dinitrosoazobenzol** *aufgeführten Verbindungen sind als* **Chlorphenyl-Pseudoaziminonitrobenzol** $C_{12}H_7O_2N_4Cl = ClC_6H_4.N\langle{}^{N}_{N}\rangle C_6H_3.NO_2$ *zu betrachten.* Vgl. W., *J. pr.* [2] **55**, 390.

°**Nitroazobenzol** $C_{12}H_9O_2N_3 = C_6H_5.N:N.C_6H_4.NO_2$ (*S. 1350*). a) °o-Derivat (*S. 1350*). *Der Artikel ist zu streichen, ebenso der sich anschliessende über* °**Hexaazoxybenzol.** Vgl. WERNER, STIASNY, *B.* **32**, 3257, 3263.

c) °p-Derivat (*S. 1350*). *Das im Hptw. Bd. IV beschriebene Product vom Schmelzpunkt 137° ist ein Gemisch von dem noch nicht rein dargestellten wirklichen p-Nitroazobenzol, von 4,4'-Dinitroazobenzol* (s. u.) *und p-Nitroazoxybenzol* (Hptw. Bd. IV, S. 1336) (W., ST., *B.* **32**, 3257, 3268).

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1351, Z. 6 v. o. als °**o-Nitrosonitroazobenzol** *aufgeführte Verbindung ist als* **Phenylaznitroso-p-Nitrobenzol** $C_{12}H_8O_3N_4 = C_6H_5.N{<}{\overset{N}{\underset{NO}{\vdots}}}{>}C_6H_3.NO_2$ *zu betrachten.* Vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 392.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1351, Z. 11 v. o. als °**Dinitrosonitroazobenzol** $C_{12}H_7O_4N_5$ *aufgeführte Verbindung ist als* **Phenylaznitroso-Dinitrobenzol** $C_{12}H_7O_5N_5 = C_6H_5.N{<}{\overset{N}{\underset{NO}{\vdots}}}{>}C_6H_2(NO_2)_2$ *zu betrachten.* Vgl. WI., *J. pr.* [2] **55**, 392. *B.* Durch Kochen von 2,4,6-Trinitrohydrazobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1495) mit Formaldehyd und Alkohol (RASSOW, RÜLKE, *J. pr.* [2] **65**, 107). — Schmelzp.: 249°.

°**Dinitroazobenzol** $C_{12}H_8O_4N_4$ (*S. 1351*). a) °2,4-Dinitroazobenzol $C_6H_5.N_2.C_6H_3(NO_2)_2^{2,4}$ (*S. 1351*). Schmelzp.: 119°. Rauchende Salpetersäure giebt 2,4,4'-Trinitroazoxybenzol (S. 997) (WERNER, STIASNY, *B.* **32**, 3275).

b) °2,4'-Dinitroazobenzol (*S. 1351*). *Der Artikel ist zu streichen* (W., ST., *B.* **32**, 3258).

c) °3,3'-Dinitroazobenzol $O_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NO_2$ (*S. 1351*). *B.* Aus m-Dinitroazoxybenzol (S. 996) durch Kochen mit alkoholischem Schwefelammonium und Oxydiren der alkoholischen Lösung des so gewonnenen Hydrazoproducts mit HgO (W., ST., *B.* **32**, 3274). Durch Einwirkung von Hypochloriten auf m-Nitranilin (Spl. Bd. II, S. 143) (MEIGEN, NORMANN, *B.* **33**, 2715). — Chamoisfarbene Nädelchen. Schmelzp.: 153° (W., ST.). Löslich in 2,2 Thln. siedendem Alkohol, 0,6 Thln. siedendem Aether oder 36,4 Thln. siedendem Benzol (M., N.). Wird von Sn + HCl zu m-Phenylendiamin reducirt.

d) *Das* °3,4'-Dinitroazobenzol (*S. 1351*) *war wahrscheinlich unreines 4,4'-Dinitroazobenzol* (s. u.) (W., ST., *B.* **32**, 3258).

e) °4,4'-Dinitroazobenzol $O_2N.C_6H_4.N:N.C_6H_4.NO_2$ (*S. 1351*). *B.* Aus p-Dinitrobenzol (Spl. Bd. II, S. 49) durch alkoholisches Natriumdisulfid (BLANKSMA, *R.* **20**, 142). Durch Einwirkung von Hypochloriten auf p-Nitranilin (Spl. Bd. II, S. 143) (M., N., *B.* **33**, 2716). In ziemlich guter Ausbeute aus Azobenzol und HNO_3 in der Kälte; Reinigung durch Kochen mit Eisessig und etwas CrO_3 (W., ST., *B.* **32**, 3255, 3272). — Schmelzp.: 221—222° (W., ST.). Löslich in 5,2 Thln. siedendem Benzol, sehr wenig löslich in Alkohol und Aether. Wird von Sn + HCl zu p-Phenylendiamin reducirt (M., N.). Durch heisse Salpetersäure entsteht 2,4,4'-Trinitroazoxybenzol (S. 997), durch kalte 4,4'-Dinitroazoxybenzol (S. 996).

° **p-Nitroazobenzolnitrolsäure** (*S. 1351, Z. 17 v. u.*). *Der Artikel ist zu streichen* (W., ST., *B.* **32**, 3264).

f) *Das im Hptw. Bd. IV, S. 1351, Z. 7 v. u. aufgeführte* „Dinitroazobenzol", von JANOWSKY, durch Nitriren von Azobenzol in der Wärme erhalten, *war vermuthlich* 4,4'-Dinitroazoxybenzol (S. 996) (W., ST., *B.* **32**, 3259).

g) 2,2'-Dinitroazobenzol $NO_2.C_6H_4.N:N.C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch Einwirkung von Hypochloriten auf o-Nitranilin (Spl. Bd. II, S. 142) (M., N., *B.* **33**, 2715) — Strohgelbe verfilzte Nädelchen. Schmelzp.: 194—195°.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1351, Z. 4 v. u. als °**2,4-Dinitrosodinitroazobenzol** *aufgeführte Verbindung ist als* **Dinitrophenyl-Pseudoaziminonitrobenzol** $C_{12}H_6O_6N_6 = (NO_2)_2C_6H_3.N{<}{\overset{N}{\underset{N}{|}}}{>}C_6H_3.NO_2$ *zu betrachten.* Vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 390.

°**Trinitroazobenzol** $C_{12}H_7O_6N_5$ (*S. 1352*). b) *Das im Hptw. Bd. IV, S. 1352, Z. 6 v. o. aufgeführte* °„Trinitroazobenzol" von KLINGER und ZUURDEEG (Schmelzp.: 220°) *war* 2,4,2'-Trinitrohydrazobenzol $NO_2 \cdot NO_2$-substituted $\langle\quad\rangle NH.NH\langle\quad\rangle NO_2$ (vgl. Spl. zu Bd. IV, S. 1498) (WERNER, STIASNY, *B.* **32**, 3281).

c) *Das im Hptw. Bd. IV, S. 1352, Z. 10 v. o. aufgeführte* Trinitroazobenzol *ist* 2,4,3'-Trinitroazobenzol $NO_2^3.C_6H_4.N_2.C_6H_3(NO_2)_2^{2,4}$. *B.* Aus der entsprechenden Hydrazoverbindung (Spl. Bd. IV, S. 1498) durch HgO in siedendem Alkohol (W., ST., *B.* **32**, 3280).

d) *4,2′,4′ (= 2,4,4′)-Trinitroazobenzol $NO_2{}^4.C_6H_4.N_2.C_6H_3(NO_2)_2{}^{2,4}$ (*S. 1352*). *B.* Aus der entsprechenden Hydrazoverbindung (Spl. zu Bd. IV, S. 1498) durch HgO in siedendem Aceton (W., St., *B.* **32**, 3278). — Schmelzp.: 172°. Ziemlich löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Aether. Explodirt beim Erhitzen.

e) 2,4,2′-Trinitroazobenzol $O_2N^2.C_6H_4.N_2.C_6H_3(NO_2)_2{}^{2,4}$. *B.* Aus der entsprechenden Hydrazoverbindung (Spl. zu Bd. IV, S. 1498) durch HgO in siedendem Alkohol, oder aus Trinitroazoxybenzol (Schmelzp.: 192°, vgl. S. 996) durch vorsichtige Reduction mit Schwefelammonium (W., St., *B.* **32**, 3281). — Röthliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 173°. Löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in heissem Benzol, schwer in Aether.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1352, Z. 20 v. o. als ***Nitrosotrinitroazobenzol** *aufgeführte Verbindung ist als* **o,p-Dinitrophenylaznitroso-p-nitrobenzol** $C_{12}H_6O_7N_6$ = $(O_2N)_2C_6H_3.N<\overset{N}{\underset{NO}{:}}>C_6H_4.NO_2$ *zu betrachten.* Vgl. Willgerodt, *J. pr.* [2] **55**, 392.

***2,4,2′,4′-Tetranitroazobenzol** $C_{12}H_6O_8N_6$ = $[(O_2N)_2C_6H_3.N=]_2$ (*S. 1352*). Vgl. dazu Rassow, Lummerzheim, *J. pr.* [2] **64**, 143.

Tetranitroazobenzol $C_{12}H_6O_8N_6$ = $(O_2N)_4C_{12}H_6N_2$. *B.* Aus 1,2,4,5-Tetraphenyl-Hexahydro-1,2,4,5-tetrazin (S. 1088) durch heisse conc. Salpetersäure (R., L., *J. pr.* [2] **64**, 142). — Orangegelbe Nadeln aus Aceton. Schmelzp.: 218°.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1352, Z. 27—20 v. u. als ***Chlornitrosonitroazobenzol** *aufgeführten Verbindungen sind als* **Chlorphenylaznitroso-p-Nitrobenzol** $C_{12}H_7O_3N_4Cl$ = $ClC_6H_4.N<\overset{N}{\underset{NO}{:}}>C_6H_4.NO_2$ *zu betrachten.* Vgl. Willgerodt, *J. pr* [2] **55**, 392, 393.

S. 1352, Z. 25 v. u. statt: „[27]" *lies:* „[2]".

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1352, Z. 19—13 v. u. als ***Chlordinitrosonitroazobenzol** *aufgeführten Verbindungen sind als* **Chlorphenyl-Pseudoazimino-Dinitrobenzol** $C_{12}H_6O_4N_5Cl$ = $ClC_6H_4.N<\overset{N}{\underset{N}{:}}>C_6H_2(NO_2)_2$ *zu betrachten.* Vgl. W., *J. pr.* [2] **55**, 390.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1353, Z. 1—11 v. o. als ***Chlornitrosodinitroazobenzol** *aufgeführten Verbindungen sind als* **Chlorphenylaznitroso-Dinitrobenzol** $C_{12}H_6O_5N_5Cl$ = $ClC_6H_4.N<\overset{N}{\underset{NO}{:}}>C_6H_3(NO_2)_2$ *zu betrachten.* Vgl. W., *J. pr.* [2] **55**, 393.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1353, Z. 32—23 v. u. als ***Chlornitrosotrinitroazobenzol** *aufgeführten Verbindungen sind als* **Chlornitrophenylaznitroso-Dinitrobenzol** $C_{12}H_5O_7N_6Cl$ = $ClC_6H_3(NO_2).N<\overset{N}{\underset{NO}{:}}>C_6H_3(NO_2)_2$ *zu betrachten.* Vgl. W., *J. pr.* [2] **55**, 393.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1353, Z. 12 v. u. als ***p-Chlornitrosotetranitroazobenzol** *aufgeführte Verbindung ist als* **Chlordinitrophenylaznitroso-Dinitrobenzol** $C_{12}H_4O_9N_7Cl$ = $ClC_6H_2(NO_2)_2.N<\overset{N}{\underset{NO}{:}}>C_6H_3(NO_2)_2$ *zu betrachten.* Vgl. W., *J. pr.* [2] **55**, 393.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1353, Z. 3 v. u. als ***4-Brom-2′,4′-Dinitrosoazobenzol** *aufgeführte Verbindung ist als* **p-Bromphenyl-Pseudoazimino-Nitrobenzol** $C_{12}H_7O_2N_4Br$ = $BrC_6H_4.N<\overset{N}{\underset{N}{:}}>C_6H_3.NO_2$ *zu betrachten.* Vgl. Willgerodt, *J. pr.* [2] **55**, 390.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1354, Z. 8 v. o. als ***4-Brom-2′,4′-Nitrosonitroazobenzol** *aufgeführte Verbindung ist als* **p-Bromphenylaznitroso-p-Nitrobenzol** $C_{12}H_7O_3N_4Br$ = $BrC_6H_4.N<\overset{N}{\underset{NO}{:}}>C_6H_4.NO_2$ *zu betrachten.* Vgl. W., *J. pr.* [2] **55**, 393.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1354, Z. 12 v. o. als ***p-Bromdinitrosonitroazobenzol** *aufgeführte Verbindung ist als* **p-Bromphenyl-Pseudoazimino-Dinitrobenzol** $C_{12}H_6O_4N_5Br$ = $BrC_6H_4.N<\overset{N}{\underset{N}{:}}>C_6H_2(NO_2)_2$ *zu betrachten.* Vgl. W., *J. pr.* [2] **55**, 390.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1354, Z. 21 v. o. als ***p-Bromnitrosodinitroazobenzol** *aufgeführte Verbindung ist als* **p-Bromphenylaznitroso-Dinitrobenzol** $C_{12}H_6O_5N_5Br$ = $BrC_6H_4.N<\overset{N}{\underset{NO}{:}}>C_6H_3(NO_2)_2$ *zu betrachten.* Vgl. W., *J. pr.* [2] **55**, 393.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1354, Z. 35 v. o. als ***4-Brom-2',4',6'-Trinitrosoazobenzol** *aufgeführte Verbindung wird als* **p-Bromphenylnitrosazimino-p-Nitrobenzol** $C_{12}H_8O_5N_5Br = BrH_4C_6(ON)N_2.N:C_6H_4.NO_2$ (?) *formulirt.* Vgl. W., *J. pr.* [2] **55**, 395.

***Aminoazobenzol** $C_{12}H_{11}N_3 = H_2N.C_6H_4.N:N.C_6H_5$ (*S. 1354—1355*). c) *p-Derivat (*S. 1354, Z. 2 v. u. bis S. 1355*). Reducirt alkoholische ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung (Morgan, Micklethwait, *C.* **1903** I, 72). Bei der Verschmelzung mit Anilin und salzsaurem Anilin (Indulinschmelze) entstehen Azophenin (Spl. Bd. III, S. 260), Anilinophenosafranin (S. 988), Anilinomauveïn (S. 988—989), Phenylanilinomauveïn (Hptw. Bd. IV, S. 1326, Z. 9 v. u.), p-Phenylendiamin, Di-p-aminodiphenylamin (S. 820) und kleine Mengen von Diphenylphenofluorindin (Hptw. Bd. IV, S. 1301) (O. Fischer, Hepp, *C.* **1902** II, 902). Condensirt sich in Form seiner Salze mit aromatischen, secundären und tertiären Basen zu wasserlöslichen Indulinen (Höchster Farbw., D.R.P. 47546. *Frdl.* **II**, 212; vgl. Dahl & Co., D.R.P. 60426, 62974; *Frdl.* **III**, 309, 311). Verwendung zur Darstellung von schwarzen Baumwollfarbstoffen durch Erhitzen mit Aminophenolen und Schwefel: Geigy & Co., D.R.P. 122828; *C.* **1901** II, 446. Verhalten zur Wollfaser: Binz, Schroeter, *B.* **35**, 4227. — $C_{12}H_{11}N_3.HBr$. Schwarzviolette Kryställchen. Schmelzp.: 206—207°. Schwer löslich in Aether, Alkohol und Benzol (Bischoff, *B.* **31**, 2850). — $C_{12}H_{11}N_3.H_3PO_4$. Cochenillerothe Krystalle. Geht beim Kochen mit Wasser in secundäres Aminoazobenzolphosphat über (Raikow, Schtarbanow, *Ch. Z.* **25**, 279). — $(C_{12}H_{11}N_3)_2.H_3PO_4$. Farblose Nadeln (aus heissem Wasser) (R., S.).

***4'-Nitro-4-Aminoazobenzol** $C_{12}H_{10}O_2N_4 = NO_2.C_6H_4.N:N.C_6H_4.NH_2$ (*S. 1355, Z. 12 v. u.*). *B.* Man combinirt monomethylanilin-ω-sulfosaures Natrium $C_6H_5.NH.CH_2.SO_3Na$ (aus Anilin durch Einwirkung von Formaldehyd + Bisulfit erhalten) mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und erwärmt den entstandenen Farbstoff mit Natronlauge (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 131860; *C.* **1902** II, 88). — Rothbraunes Pulver (aus Benzol). Schmelzp.: 210—212°. — Chlorhydrat. Stahlblaue Blättchen.

***p-Dimethylaminoazobenzol** $C_{14}H_{15}N_3 = C_6H_5.N:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$ (*S. 1356*). Giebt beim Erwärmen mit salzsaurer Zinnchlorürlösung Dimethylaminodiphenylin (S. 822) als Hauptproduct und daneben geringe Mengen eines o-Semidins (vgl. 1-Amino-2-Anilino-4-Dimethylaminobenzol, S. 775—776), sowie durch Spaltung Anilin und p-Aminodimethylanilin (S. 379) (Jacobson, Kunz, *A.* **303**, 353). Verwendung zur Darstellung von Azinfarbstoffen: Bayer & Co., D.R.P. 77116; *Frdl.* **III**, 326; D.R.P. 92014; *Frdl.* **IV**, 424. Verhalten zur Wollfaser: Bi., Sch., *B.* **35**, 4227.

***p-Trimethylaminoazobenzoljodid, Trimethyl-Benzolazophenylammoniumjodid** $C_{15}H_{18}N_3J = C_6H_5.N:N.C_6H_4.N(CH_3)_3J$ (*S. 1356*). *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von p-Dimethylaminoazobenzol (s. o.) mit CH_3J und Benzol auf 60—70° (H. F., D.R.P. 68557; *Frdl.* **IV**, 70). — Orangefarbene Blätter oder derbe Krystalle. Zersetzt sich bei 200° (H. F.). Schmelzp.: 185° (uncorr.) (Vorländer, Mumme, *B.* **36**, 1487). Löslich in heissem Wasser mit bräunlich-oranger Farbe, schwer löslich in Benzol. Spaltet durch $SnCl_2$ und HCl in der Wärme Anilin ab. Bildet bei Einwirkung von Silberoxyd und Wasser eine alkalisch reagirende, orange gefärbte Lösung des entsprechenden Ammoniumhydroxyds. — Entsprechendes Chlorid. Gelbe Blätter. Zersetzt sich bei ca. 210° (H. F.). Schmelzp.: ca. 193° (V., M.). Leicht löslich in Wasser.

Benzolazophenylleukauramin $C_{29}H_{31}N_5 = C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von 19,7 g p-Aminoazobenzol mit 27 g p,p'-Tetramethyldiaminobenzhydrol (Spl. Bd. II, S. 655) in 120 g 96%igem Alkohol (Möhlau, Heinze, *B.* **34**, 884). — Bräunlichgelbe Prismen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 156,5°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in heissem Benzol. Lösung in conc. Salzsäure roth, in conc. Schwefelsäure gelb, in Eisessig braunroth (beim Erhitzen blau in Folge Bildung von p,p'-Tetramethyldiaminobenzhydrolacetat). Durch Acetylirung mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat entsteht Acetaminoazobenzol (s. u.).

Benzolazophenylleukauramin G $C_{29}H_{31}N_5 =$

$$C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH.CH\left[-C_6H_3\begin{matrix}NH.CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right]_2$$

. *B.* Aus Dimethyldiaminoditolylcarbinol und p-Aminoazobenzol (Green, Wright, *B.* **35**, 914). — Orangegefärbte Tafeln aus Benzol-Petroleumäther. Schmelzp.: 170—170,5°.

Methenyl-di-p-aminoazobenzol $C_{25}H_{20}N_6 = C_6H_5.N_2.C_6H_4.N:CH.NH.C_6H_4.N_2.C_6H_5$. *B.* Aus salzsaurem Dichlormethylformamidin (Spl., Bd. I, S. 794) und p-Aminoazobenzol in Benzol (Daine, *B.* **35**, 2502). — Schmelzp.: 190°.

***p-Acetaminoazobenzol** $C_{14}H_{13}ON_3 = CH_3.CO.NH.C_6H_4.N:N.C_6H_5$ (*S. 1357, Z. 14 v. o.*). *Darst.* Durch Lösen von p-Aminoazobenzol in Thioessigsäure (Spl. Bd. I, S. 453) (Paw-

LEWSKI, *B.* **35**, 113). — Goldgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 144—146°. Wird durch salzsaure Zinnchlorürlösung zum grösseren Theil in Anilin und p-Phenylendiamin, zum kleineren Theil in 4-Amino-4′-Acetamino-Diphenylamin (S. 821) bezw. unter Abspaltung der Acetylgruppe in 4,4′-Diamino-Diphenylamin (S. 820) umgewandelt (J., K., *A.* **303**, 362).

N-Chlorderivat, p-Acetylchloramino-Azobenzol $C_{14}H_{12}ON_3Cl = C_6H_5.N:N.C_6H_4.NCl.CO.CH_3$. *B.* Aus dem p-Acetaminoazobenzol (s. o.) in Chloroform durch Schütteln mit einer Kaliumbicarbonat im Ueberschuss enthaltenden Kaliumhypochloritlösung (CHATTAWAY, *Soc.* **81**, 982). — Orangerothe Platten. Schmelzp.: 113,5°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Petroleumäther.

p-Propionylaminoazobenzol $C_{15}H_{15}ON_3 = C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH.CO.C_2H_5$. Orangerothe Platten. Schmelzp.: 170°. Sehr leicht löslich in Alkohol (CH., *Soc.* **81**, 982).

N-Chlorderivat $C_{15}H_{14}ON_3Cl = C_6H_5.N:N.C_6H_4.NCl.CO.C_2H_5$. Dunkelrothe Prismen aus Petroleumäther. Schmelzp.: 57°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Petroleumäther (CH., *Soc.* **81**, 983).

α-Brompropionylamino-Azobenzol $C_{15}H_{14}ON_3Br = C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH.CO.CHBr.CH_3$. *B.* Aus Brompropionsäurebromid (Spl. Bd. I, S. 174) und Aminoazobenzol in Benzollösung (BISCHOFF, *B.* **31**, 2851). — Rothgelbe Krystalle. Schmelzp.: 185°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, leicht löslich in Chloroform. Bildet mit alkoholischem Kali die Verbindung $C_{30}H_{28}O_3N_6$ (s. u.).

Verbindung $C_{30}H_{28}O_3N_6 = {C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH.CO.CH(CH_3) \atop HO.CH(CH_3).CO}>N.C_6H_4N:N.C_6H_5$? *B.* Entsteht aus Brompropionylamino-Azobenzol (s. o.) durch alkoholisches Kali (BI., *B.* **31**, 2851). — Orangegelbes krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 227—228°. Löslich in Benzol, unlöslich in Aether.

α-Brombutyrylamino-Azobenzol $C_{16}H_{16}ON_3Br = C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH.CO.CHBr.CH_2.CH_3$. Gelbrothe Nadeln. Schmelzp.: 158°. Bildet mit alkoholischer Kalilauge eine Verbindung $C_{32}H_{32}O_3N_6$ (s. u.) (BI., *B.* **31**, 2852).

Verbindung $C_{32}H_{32}O_3N_6 = {C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH.CO.CH(C_2H_5) \atop HO.CH(C_2H_5).CO}>N.C_6H_4.N:N.C_6H_5$? *B.* Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Brombutyrylamino-Azobenzol (s. o.) (BI., *B.* **31**, 2852). — Hellgelbe Krystalle. Schmelzp.: 260°.

α-Bromisobutyrylamino-Azobenzol $C_{16}H_{16}ON_3Br = C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH.CO.CBr.(CH_3)_2$. Dunkelorangefarbene Nädelchen aus Benzol. Schmelzp.: 167—168°. Bildet mit alkoholischem Kali Oxyisobutyryl-Aminoazobenzol (s. u.) (BI., *B.* **31**, 2852).

α-Bromisovalerylamino-Azobenzol $C_{17}H_{18}ON_3Br = C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH.CO.CHBr.CH(CH_3)_2$. Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 190° (BI., *B.* **31**, 2853).

p-Carbmethoxylamino-Azobenzol, Benzol-azo-carbanilsäuremethylester $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH.CO_2.CH_3$. *B.* Aus Chlorameisensäuremethylester und Aminoazobenzol in Benzollösung (MAI, *B.* **35**, 582). — Gelbrothe Nadeln.

Benzol-azo-carbanilsäureäthylester $C_{15}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (s. o.) (MAI, *B.* **35**, 582). — Krystalle aus Alkohol.

p-α-Oxyisobutyryl-Aminoazobenzol $C_{16}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH.CO.C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Bromisobutyrylamino-Azobenzol (s. o.) und alkoholischem Kali (BI., *B.* **31**, 2852). — Orangefarbene Kryställchen aus Benzol. Schmelzp.: 193°.

p-Methoxalylamino-Azobenzol $C_{15}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH.CO.CO.OCH_3$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von p-Aminoazobenzol mit Dimethyloxalat (WIELEZYNSKI, *B.* **35**, 1431). — Orangegelbe Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 178—179°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Succinyl-p-Aminoazobenzol $C_{28}H_{24}O_2N_6 = [C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH.CO.CH_2—]_2$. *B.* Durch Erhitzen von p-Aminoazobenzol mit Succinylchlorid (WI., *B.* **35**, 1432). — Körnchen aus Amylacetat. Schmelzp.: 221—222°. Schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Benzolsulfonaminoazobenzol *s. Hptw. Bd. IV, S. 1359.*

p-Benzoylaminoazobenzol $C_{19}H_{15}ON_3 = C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$. *B.* Aus p-Aminoazobenzol und Benzoylchlorid (CH., *Soc.* **81**, 983). — Röthlich-orangefarbene Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 211° (CH.); 205° (WI., *B.* **35**, 1432). Sehr wenig löslich in Alkohol, schwer in Aceton und Aether, ziemlich löslich in Eisessig.

N-Chlorderivat, p-Benzoylchloramino-Azobenzol $C_{19}H_{14}ON_3Cl = C_6H_5.N:N.C_6H_4.NCl.CO.C_6H_5$. Röthlichbraune Prismen (aus Chloroform und Petroleumäther). Schmelzpunkt: 144° (mit geringer Zersetzung). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Petroleumäther (CH., *Soc.* **81**, 983).

Benzoylcyanidderivat des p-Aminoazobenzols, Phenyl-μ-cyanazometh phenylenazobenzol $C_{20}H_{14}N_4 = C_6H_5.N:N.C_6H_4.N:C(CN).C_6H_5$. *B.* Durch Oxyd p-Benzolazo-α-Cyanobenzylanilin (s. u.) mit $KMnO_4$ (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3349). — Orangerothe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 138—139°. Schwer löslich in h Alkohol und Eisessig, unlöslich in Ligroïn und Wasser. Säuren spalten leicht.

Phtalyl-p-Aminoazobenzol $C_{20}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5.N_2.C_6H_4.N\!<\!{CO \atop CO}\!>\!C_6H_4$. Fleisch farbige Kryställchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 250°. Unlöslich in Alkohol, Aether u Benzol (WI., *B.* 35, 1432).

Derivat der Acetophenonacetessigsäure *s.* **Benzolazo-α-Methylphenylpyrro β-Carbonsäure,** *Hptw. Bd. IV, S. 1486—1487.*

Benzol-azo-phenylglycin $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2H$. Gol schimmernde Blättchen (aus Alkohol + Wasser). Schmelzp.: 140° (MAI, *B.* **35**, 5 Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig. — Das Hydro chlorid wird durch kochendes Wasser dissociirt. — $Na.C_{14}H_{12}O_2N_3$. — $Ba(C_{14}H_{12}O_2N_3$

Benzol-azo-methylphenylglycin $C_{15}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5.N:N.C_6H_4.N(CH_3).CH_2.CO_2H$ — Natriumsalz. Goldschimmernde Krystalle (MAI, *B.* **35**, 577). — $Ba(C_{15}H_{14}O_2N_3$ Goldroth fluorescirende Krystalle.

Benzol-azo-anilinophenylessigsäurenitril, p-Benzolazo-α-Cyanobenzylanili $C_{19}H_{16}N_4 = C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH.CH(CN).C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Aminoazoben und Benzaldehydcyanhydrin (Spl. Bd. II, S. 924) mit Alkohol (SA., G., *B.* **35**, 3349). — Broncefarbige Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 116°. — Bildet leicht intensivrothe Sal wenn man wässerige Säure zu seiner Lösung in Alkohol oder Aceton setzt.

Methylen-p-Aminoazobenzol $C_{13}H_{11}N_3 = C_6H_5.N_2.C_6H_4.N:CH_2(?)$. *B.* In gering Menge aus p-Aminoazobenzol und Formaldehyd (WI., *B.* **35**, 1433). — Gelbe Kryst aus CS_2. Schmelzp.: 196—200°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Cinnamyliden-p-amino-Azobenzol $C_{21}H_{17}N_3 = C_6H_5.N_2.C_6H_4.N:CH.CH:CH.C_6H$ *B.* Aus p-Aminoazobenzol und Zimmtaldehyd (Spl. Bd. III, S. 45) in Alkohol (WI., **35**, 1432). — Orangegelbe Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 136°. Leicht löslich Benzol und Eisessig.

Vanillyliden-p-amino-Azobenzol $C_{20}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5.N_2.C_6H_4.N:CH.C_6H_3(O (OCH_3)$. Dunkelrothe Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 157°. Leicht löslich Benzol und Alkohol (WI., *B.* **35**, 1433).

Dichlor-Aminoazobenzol $C_{12}H_9N_3Cl_2$. a) 4-Amino-2,3'-dichlorazoben $ClC_6H_4.N_2.C_6H_3Cl(NH_2)$. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 127°. Leicht löslich in or nischen Solventien (NIEMENTOWSKI, *C.* **1902** II, 938). — $C_{12}H_9N_3Cl_2.HCl$. Viole Kryställchen.

Dimethylderivat $C_{14}H_{13}N_3Cl_2 = ClC_6H_4.N:N.C_6H_3Cl.N(CH_3)_2$ *s. Hptw. Bd. I S. 1356, Z. 18 v. o.*

Acetylderivat $C_{14}H_{11}ON_3Cl_2 = ClC_6H_4.N_2.C_6H_3Cl(NH.CO.CH_3)$. Gelbbraune, u deutlich krystallinische Masse (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: ca. 165°. Unlösli in Wasser, sehr leicht löslich in organischen Solventien (N., *C.* **1902** II, 938).

b) 4-Amino-3,2'-Dichlorazobenzol $ClC_6H_4.N_2.C_6H_3Cl(NH_2)(?)$. Gelbe Nadel Schmelzp.: 113°. Sehr leicht löslich in organischen Solventien (N., *C.* **1902** II, 938).

4'-Brom-4-Dimethylaminazobenzol *s. Hptw. Bd. IV, S. 1356, Z. 20 v. o*

2',4',6'-Tribrom-4-Aminoazobenzol. Derivate *s. Hptw. Bd. IV, S. 1356, Z. 23 v. und Z. 3 v. u.*

4'-Nitro-4-Aminoazobenzol $C_{12}H_{10}O_2N_4 = NO_2.C_6H_4.N:N.C_6H_4.NH_2$ *s. Hptw. Bd. IV S. 1355 und Spl. Bd. IV, S. 1010.*

***Nitrodimethylaminoazobenzol** $C_{14}H_{14}O_2N_4$ *(S. 1358).* c) *4-Nitro-4'-Azo dimethylanilin, p-Nitrobenzol-azo-dimethylanilin $O_2N.C_6H_4.N:N.C_6H_4.N(CH_3$ *(S. 1358).* *B.* Bei der Einwirkung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid (Hptw. Bd. IV S. 1524, Z. 27 v. u.) auf Tetramethyldiaminobenzhydrol (GNEHM, WRIGHT, *C.* **1903** I, 39

4'-Nitro-4-Acetaminoazobenzol $C_{14}H_{12}O_3N_4 = NO_2.C_6H_4.N.N.C_6H_4.NH.CO.CH$ *B.* Durch Nitriren von p-Acetaminoazobenzol (S. 1010—1011) (Höchster Farbw., D.R. 88018; *Frdl.* IV, 1021). — Schmelzp.: 234—235°. Braungelbe Nadeln aus Alkoh Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

2,3'-Dinitro-4-Aminoazobenzol $C_{12}H_9O_4N_5 = NO_2.C_6H_4.N:N.C_6H_3(NO_2).NH_2$ *Hptw. Bd. IV, S. 1355, Z. 5 v. u.*

S. 1359, Z. 30 v. o. statt: „**3-Nitrobenzolazo-3'-Chlor-4'-Dimethylaminobenzo** *lies:* „**3-Nitrobenzolazo-2'-Chlor-4'-Dimethylaminobenzol**“.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1359, Z. 25 v. u. als ***Nitrosotrinitroazobenzolphenylhydrazin** *aufgeführte Verbindung ist vielleicht als* **Benzolhydrazo-Nitrophenyl-aznitroso-dinitrobenzol** $C_{18}H_{12}O_7N_8$ = $C_6H_5.NH.NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N\!<\!\overset{N}{\underset{NO}{|}}\!>C_6H_2(NO_2)_2$ *zu betrachten.* Vgl. Willgerodt, *J. pr.* [2] **55**, 396.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1359, Z. 19 v. u. als ***Nitrosotrinitroazobenzol-p-Chlorphenylhydrazin** *aufgeführte Verbindung ist vielleicht als* **p-Chlorbenzolhydrazo-Nitrophenyl-aznitroso-dinitrobenzol** $C_{18}H_{11}O_7N_8Cl$ = $Cl\cdot C_6H_4\cdot NH.NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N\!<\!\overset{N}{\underset{NO}{|}}\!>C_6H_2(NO_2)_2$ *zu betrachten.* Vgl. Wi., *J. pr.* [2] **55**, 396.

***Diaminoazobenzol** $C_{12}H_{12}N_4$ (*S. 1359–1363*). b) *2,4-Diaminoazobenzol, Chrysoïdin $C_6H_5.N:N.C_6H_3(NH_2)_2$ (*S. 1359–1360*). Condensirt sich mit Aldehyden zu Aminotriazinen (Noelting, Wegelin, *B.* **30**, 2586). Verwendung als Azocomponente: Bayer & Co, D.R.P. 44954, 49138, 49139; *Frdl.* **II**, 356, 357, 358; D.R.P. 84079; *Frdl.* **IV**, 925.

c) *3,3'-Diaminoazobenzol, m-Azoanilin $H_2N.C_6H_4.N:N.C_6H_4.NH_2$ (*S. 1360*). *B.* Durch Reduction von m-Nitrobenzol-azo-β-Naphtoldisulfonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1433) mit Glykose, Zink, Zinn oder Formaldehyd in alkalischer Lösung (Poirrier, D.R.P. 62352; *Frdl.* **III**, 730). — Zur Darstellung durch elektrische Reduction von m-Nitranilin (Spl. Bd. II, S. 143) vgl.: Löb, *Z. El. Ch.* **5**, 459; Elbs, Kirsch, *J. pr.* [2] **67**, 265. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 138–140° (P.); 156° (E., K.). Ziemlich leicht löslich in Alkoholen, weniger in Petroleumäther, Toluol, $CHCl_3$ und Aether. Giebt durch Diazotiren und Verkochen m-Azophenol (S. 1032). Verhalten zur Wollfaser: Binz, Schröter, *B.* **35**, 4228. — $C_{12}H_{12}N_4.2HBr$. Gelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser (N., Fourneaux, *B.* **30**, 2930).

s-Dimethylderivat $C_{14}H_{16}N_4$ = $CH_3.NH.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NH.CH_3$. *B.* Elektrolytisch aus m-Nitromethylanilin (Hptw. Bd. II, S. 326) (Rohde, *Z. El. Ch.* **7**, 330). — Aus Benzol-Petroleumäther rothe Warzen. Schmelzp.: 108°.

Das im Hptw. Bd. IV, S. 1361, Z. 3 v. o. aufgeführte **Aminobenzol-m-Azodimethylanilin** *ist nicht ein Derivat des 3,3'-Diaminoazobenzols, sondern des* 3,4-Diaminoazobenzols *und besitzt die Constitution* $H_2N^3.C_6H_4.N_2.C_6H_4.N^4(CH_3)_2$.

***Tetramethylderivat, m-Azodimethylanilin** $C_{16}H_{20}N_4$ = $(CH_3)_2N.C_6H_4.N:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$ (*S. 1361*). *B.* Elektrolytisch aus m-Nitrodimethylanilin (Spl. Bd. II, S. 151) (R., *Z. El. Ch.* **7**, 328). — Krystallisirt aus Benzol in rothen Prismen, welche 1 Mol. C_6H_6 enthalten (B., Sch., *B.* **35**, 4228 Anm.). Verhalten zur Wollfaser: B., Sch.

Das im Hptw. Bd. IV, S. 1361, Z. 23 v. o. aufgeführte **Acetaminobenzol-m-Azodimethylanilin** *ist nicht ein Derivat des 3,3'-Diaminoazobenzols, sondern des* 3,4'-Diaminoazobenzols *und besitzt die Constitution* $C_2H_3O.NH^3.C_6H_4.N_2.C_6H_4.N^{4'}(CH_3)_2$.

d) *4,4'-Diaminoazobenzol, p-Azoanilin $H_2N.C_6H_4.N:N.C_6H_4.NH_2$ (*S. 1361*). *B.* Analog der m-Verbindung (s. o.) (Poirrier, D.R.P. 62352; *Frdl.* **III**, 729). Aus 4'-Amino-4-Acetaminoazobenzol (s. u.) durch Entacetyliren (Höchster Farbw., D.R.P. 88013; *Frdl.* **IV**, 1020). — Ueber Azofarbstoffe aus der diazotirten Base vgl.: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 40740; *Frdl.* **I**, 520; D.R.P. 72391; *Frdl.* **III**, 733.

***p,p'-Tetramethyldiaminoazobenzol** $C_{16}H_{20}N_4$ = $(CH_3)_2N.C_6H_4.N:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$ (*S. 1361–1362*). *B.* Durch elektrolytische Reduction von p-Nitrodimethylanilin (Spl. Bd. II, S. 151–152) (Löb, *Z. El. Ch.* **5**, 459; vgl. dagegen R., *Z. El. Ch.* **7**, 331).

***4'-Amino-4-Acetaminoazobenzol** $C_{14}H_{14}ON_4$ = $NH_2.C_6H_4.N:N.C_6H_4.NH.CO.CH_3$ (*S. 1362, Z. 8 v. o.*). *B.* Aus der entsprechenden Nitroverbindung (S. 1012) durch Reduction mit Na_2S (H. F., D.R.P. 88013; *Frdl.* **IV**, 1021).

Dibenzoyl-Diphenyl-4,4'-Diaminoazobenzol $C_{38}H_{28}O_2N_4$ = $[C_6H_5.N(CO.C_6H_5).C_6H_4.N:]_2$. *B.* Elektrolytisch aus p-Nitrodiphenylbenzamid (Spl. Bd. II, S. 731) (R., *Z. El. Ch.* **7**, 338). — Gelbe Blättchen (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 172°. Bei der Verseifung entstehen gelbe Nadeln vom Schmelzp.: 183°.

5-Chlor-2,4-Diamino-Azobenzol $C_{12}H_{11}N_4Cl$ = $C_6H_5.N:N.C_6H_2Cl(NH_2)_2$. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und 4-Chlor-m-Phenylendiamin (S. 369) (P. Cohn, Fischer, *M.* **21**, 276; Morgan, *Soc.* **77**, 1206). — Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol oder Benzol). Schmelzp.: 151° (C., F.); 149° (M.). — Hydrochlorid. Schwarzgrüne Nadeln.

3'-Nitro-2,4-Diamino-Azobenzol, Mononitrochrysoïdin $C_{12}H_{11}O_2N_5 = NO_2.C_6H_4.N_2.C_6H_3(NH_2)_2$. *B.* Bei der Combination von diazotirtem m-Nitranilin (Spl. Bd. II, S. 143) mit m-Phenylendiamin (LEONHARD & Co., D.R.P. 37021; *Frdl.* I, 533). — Gelbe Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 204°.

Brommethylat des 2-Nitro-4,4'-Bisdimethylamino-Azobenzols $C_{17}H_{22}O_2N_5Br$ = $(CH_3)_3N(Br)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$

B. Aus p-Amino-m-Nitrophenyltrimethylammoniumchlorid durch Diazotiren und Kuppeln mit Dimethylanilin in Alkohol; man fällt das Bromid mit KBr + Acetat (PINNOW, *J. pr.* [2] **66**, 312 Anm.). — Violettroth. Schmelzp.: 176,5—177,5° (unter Zersetzung).

3,6-Dichlor-4'-Nitro-2,4-Diamino-Azobenzol $C_{12}H_9O_2N_5Cl_2$ = $NH_2\cdot C_6H(Cl)_2(NH_2)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$

B. Aus p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1524, Z. 27 v. u.) in verdünnter Salzsäure und 2,5-Dichlor-m-Phenylendiamin (S. 369) in Gegenwart von Natriumacetat (M., *Soc.* **81**, 1388). — Dunkelbraune Krystalle aus Benzol. Schmilzt unscharf bei 210—230°. Giebt mit conc. Schwefelsäure dunkelpurpurrothe Färbung.

3,5-Dichlor-4'-Nitro-2,6-Diamino-Azobenzol $C_{12}H_9O_2N_5Cl_2$ = $C_6H(Cl)_2(NH_2)_2\cdot N:N.C_6H_4.NO_2$

B. Aus p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1524, Z. 27 v. u.) und 4,6-Dichlor-m-Phenylendiamin (S. 369) (M., *Soc.* **81**, 1384). — Dunkelrothe Nadeln aus Aethylacetat. Schmelzp.: 258°.

***Bismarckbraun, Vesuvin** (*S. 1363*). Enthält mehrere Farbstoffbasen, unter denen das Benzoldisazo-m-Phenylendiamin (s. S. 1017) vorherrschend ist; daneben findet sich gewöhnlich 2,4,3'-Triaminoazobenzol (s. u.) in wechselnder Menge und stets noch eine dritte, in Benzol unlösliche basische Substanz (TÄUBER, WALDER, *B.* **30**, 2111, 2899). Ueber die Bestandtheile des technischen Bismarckbrauns vgl. ferner: T., W., *B.* **33**, 2897. Verwendung als Azocomponente: BAYER & Co., D.R.P. 46804, 47066, 47067, 49950; *Frdl.* **II**, 362—369; D.R.P. 84079; *Frdl.* **IV**, 925; KUPFERBERG, D.R.P. 46375; *Frdl.* **II**, 370, Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 76127; *Frdl.* **III**, 746; CASSELLA & Co., D.R.P. 128049; *C.* **1902** I, 446. — Ueber Sulfonsäuren des Bismarckbrauns bezw. seiner Homologen vgl.: OEHLER, D.R.P. 51662; *Frdl.* **II**, 369; D.R.P. 58657; *Frdl.* **III**, 738; D.R.P. 83015; *Frdl.* **IV**, 991.

***2,4,3'- = *3,2',4'-Triaminoazobenzol** $C_{12}H_{13}N_5 = (NH_2)C_6H_4.N:N.C_6H_3(NH_2)_2$ (*S. 1363*). *V.* In solchen Vesuvinen (vgl. oben), die unter Anwendung von 3 Mol. m-Phenylendiamin, 4 Mol. HCl und 2 Mol. $NaNO_2$, dargestellt wurden (T., W., *B.* **30**, 2113). — Das *Hydrochlorid färbt ungebeizte Baumwolle fast garnicht, tannirte Baumwolle gelblichbraun (T., W., *B.* **33**, 2899).

2,4,4'-Triaminoazobenzol, p-Aminochrysoïdin $C_{12}H_{13}N_5 = (NH_2)C_6H_4.N:N.C_6H_3(NH_2)_2$. *B.* Durch Kuppelung von p-Nitrodiazobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1524) mit m-Phenylendiamin und darauffolgende Reduction des Products mit Schwefelnatrium (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 64431; *Frdl.* **III**, 742). — Braune Kryställchen. Schmelzp.: 212°. Leicht löslich in Alkohol. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: A.-G. f. A.-F., D.R.P. 72395; *Frdl.* **III**, 748; KINZLBERGER & Co., D.R.P. 92753; *Frdl.* **IV**, 695. — Das Hydrochlorid (rothbraune Nadeln) ist leicht löslich in Wasser und Alkohol mit brauner Farbe, die auf Zusatz von überschüssiger Säure in Rothgelb umschlägt.

***Verbindung** C[illegible]H[illegible]N[illegible] (*S. 1363, Z. 20 v. u.*) *Der Artikel ist hier zu streichen; vgl. dagegen* Benzoldisazo-m-Phenylendiamin. *Hptw. Bd. IV, S. 1372 und Spl. Bd. IV, S. 1017.*

S. 1363, Z. 13 v. u. statt: „1887" lies: „1897".

***Azobenzol-p-Sulfonsäure** $C_{12}H_{10}O_3N_2S + 3H_2O = C_6H_5.N:N.C_6H_4.SO_3H + 3H_2O$ (*S. 1364*). Verhalten zur Wollfaser: BINZ, SCHRÖTER, *B.* **35**, 4227.

***Azobenzoldisulfonsäure** $C_{12}H_{10}O_6N_2S_2$ (*S. 1364—1366*). b) *3,3'-Disulfonsäure $HO_3S.C_6H_4.N:N.C_6H_4.SO_3H$ (*S. 1364—1365*). *B.* Durch elektrolytische Reduction von m-Nitrobenzolsulfonsäure (Spl. Bd. II, S. 71) (LÖB, *Z. El. Ch.* **5**, 460, Anilinf. WÜLFING, D.R.P. 108427; *C.* **1900** I, 1175). — Verhalten zur Wollfaser: BINZ, SCHRÖTER, *B.* **35**, 4226.

d) *4,4'-Disulfonsäure $HO_3S.C_6H_4.N:N.C_6H_4.SO_3H$ + 2 bis $3H_2O$ (*S. 1365—1366*). *B.* Durch elektrolytische Reduction von p-Nitrobenzolsulfonsäure (Hptw. Bd. II, S. 125)

(ELBS, WOHLFAHRT, *Z. El. Ch.* **8**, 790; Wo., *J. pr.* [2] **66**, 554). — $K_2.C_{12}H_8O_6N_4S_2 + 2\frac{1}{4}H_2O$. Rothe Krystalle.

S. 1366, Z. 4 v. u. statt: „$C_{12}H_{10}N_3SO_3$" lies: „$C_{12}H_{10}ClN_3SO_3$".

***Dinitrosonitroazobenzolsulfonsäure** (*S. 1368*). Zur Constitution vgl. „Dinitrosonitroazobenzol" (S. 1008).

2,2'-Dinitroazobenzoldisulfonsäure(4,4') $C_{12}H_8O_{10}N_4S_2$ =

NO_2 NO_2

$SO_3H\cdot\langle\quad\rangle\cdot N:N\cdot\langle\quad\rangle\cdot SO_3H$. *B.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1584—1585) durch Einwirkung von Chlorkalklösung (neben 4,6-Dichlor-2-Nitranilin, Hptw. Bd. II, S. 320) (ZINCKE, *B.* **28**, 2949; **34**, 2858). — Röthlichgelbe Nadeln (aus Salzsäure von 50%). Verpufft beim Erhitzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Bei der Reduction mit $SnCl_2$ entsteht o-Phenylendiamin-4-Sulfonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 568). Erhitzen mit conc. Salzsäure führt zum 2,4,2',4'-Tetrachlorazobenzol (S. 1007), Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure zum 1,3,4,5-Tetrabrombenzol (Spl. Bd. II, S. 30). — $Na_2.C_{12}H_6O_{10}N_4S_2 + 3H_2O$. Bräunlichrothe Blätter oder Prismen. Leicht löslich in heissem Wasser mit braunrother Farbe, unlöslich in Alkohol. — $Ba.C_{12}H_6O_{10}N_4S_2 + 2H_2O$. Nädelchen. Unlöslich in verdünnter Salzsäure. — $Ag_2.C_{12}H_6O_{10}N_4S_2 + 2H_2O$. Bräunlichgelbe Blättchen oder Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

***Aminoazobenzolsulfonsäuren** (*S. 1369—1370*). Vgl. GRÄSSLER, D.R.P. 4186, 7094, 9384; *Frdl.* I, 439—441; vgl. auch DAHL & Co., D.R.P. 21903; *Frdl.* I, 442. Combination mit Phenolen, Naphtolen, Naphtylaminen und deren Sulfonsäuren zu Disazofarbstoffen: vgl. D.R.P. 16482, 16483, 20000, 28820; *Frdl.* I, 443—450. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Kuppelung mit β-Diketonen: Höchster Farbw., D.R.P. 101917; *C.* **1899** I, 1172.

m-Benzolsulfonsäure-azo-methylphenylglycin $C_{15}H_{15}O_5N_3S = SO_3H.C_6H_4.N:N.C_6H_4.N(CH_3).CH_2.CO_2H$. Braune Krystalle (MAI, *B.* **35**, 578). — Das Hydrochlorid wird durch Wasser dissociirt. — $Na_2.C_{15}H_{13}O_5N_3S$. — $Ba.C_{15}H_{13}O_5N_3S$.

Dipropylamino-Azobenzol-p-sulfonsäure $C_{18}H_{23}O_3N_3S + H_2O = SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_4.N(C_3H_7)_2 + H_2O$. *B.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1534—1535) und Dipropylanilin (Hptw. Bd. II, S. 1335) (GOLDSCHMIDT, KELLER, *B.* **35**, 3536). — Granatrothe sechsseitige Tafeln (aus heissem Wasser). — $Ba.C_{36}H_{44}O_6N_6S_2 + H_2O$.

p-Sulfobenzol-azo-diphenylaminsulfonsäure $C_{18}H_{15}O_6N_3S_2 = HO_3S.C_6H_4.N:N.C_{12}H_{10}O_3NS$. *B.* Das Natriumsalz entsteht, wenn das Natriumsalz der Diphenylaminsulfonsäure (Spl. Bd. II. S. 323) mit p-Diazobenzolsulfonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1534—1535) behandelt wird (GNEHM, WERDENBERG, *Z. Ang.* **1899**, 1051). — Das Natriumsalz $Na_2.C_{18}H_{13}O_6N_3S_2$ bildet violette Blättchen, die durch Säuren roth gefärbt werden.

p-Benzolsulfonsäure-azo-phenylglycin $C_{14}H_{13}O_5N_3S = SO_3H.C_6H_4.N:N.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2H$. Zersetzt sich oberhalb 250° (M., *B.* **35**, 581). — $Na.C_{14}H_{12}O_5N_3S$. Broncefarbene Blättchen. — $Na_2.C_{14}H_{11}O_5N_3S$. Ziegelroth. — $Ba.C_{14}H_{11}O_5N_3S$. — $C_{14}H_{13}O_5N_3S.HCl$. Violetter Niederschlag.

p-Benzolsulfonsäure-azo-methylphenylglycin $C_{15}H_{15}O_5N_3S = SO_3H.C_6H_4.N:N.C_6H_4.N(CH_3).CH_2.CO_2H$. Braunviolette goldfluorescirende Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (M., *B.* **35**, 577). — $Na_2.C_{15}H_{13}O_5N_3S$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_{15}H_{13}O_5N_3S$. Leicht löslich in Wasser. — $C_{15}H_{15}O_5N_3S.HCl$. Dunkelblauer Niederschlag.

2-Chlor-4-Dimethylaminoazobenzolsulfonsäure(4') $C_{14}H_{14}O_3N_3ClS = (CH_3)_2N.C_6H_3Cl.N_2.C_6H_4.SO_3H$. *B.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure und m-Chlordimethylanilin (Spl. Bd. II, S. 150) (Go., K., *B.* **35**, 3542). — Rubinrothe wasserfreie Nadeln (aus heissem Wasser). — Baryumsalz enthält $3H_2O$.

2-Chlor-4-Diäthylaminoazobenzolsulfonsäure(4') $C_{16}H_{18}O_3N_3ClS + 2H_2O = (C_2H_5)_2N.C_6H_3Cl.N_2.C_6H_4.SO_3H + 2H_2O$. *B.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure und Diäthyl-m-Chloranilin (Spl. Bd. II, S. 154) (Go., K., *B.* **35**, 3543). — Rubinrothe Nadeln (aus heissem Wasser). — Das Baryumsalz (gelbe Nadeln aus heissem Wasser) enthält 1½ Mol. Wasser.

***Nitroaminoazobenzolsulfonsäure** $C_{12}H_{10}O_5N_4S = HO_3S.C_6H_4.N:N.C_6H_3(NO_2)(NH_2)$ (*S. 1370*). a) *3-Nitro-4-Aminoazobenzol-3'-Sulfonsäure (*S. 1370*). *B.* {.... (TÄUBER, ...}; D.R.P. 61571; *Frdl.* III, 799).

4,4'-Diaminoazobenzoldisulfonsäure $C_{12}H_{12}O_6N_4S_2 = [(H_2N)(HO_3S)C_6H_3.N=]_2$. *B.* Durch elektrolytische Reduction von p-Nitranilinsulfonsäure (LÖB, *Z. El. Ch.* **5**, 459). — Aus Wasser rothe, aus Alkohol gelbe Flocken. Schmilzt noch nicht bei 250°. Unlöslich in Aether.

Aminoazobenzoltrisulfonsäure $C_{12}H_{11}O_9N_3S_3 = H_2N\cdot C_6H_2(SO_3H)_2\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H(?)$ (beide SO_3H am ersten Kern).

B. Durch ziemlich schnelles Eintragen von 100 g salzsaurem p-Aminoazobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1355) in 400 g rauchende Schwefelsäure (33 % Anhydrid) unter Erhalten der Temperatur auf 100°, bis eine Probe der Lösung, mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, nur noch wenig Disulfonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1370, Z. 29 v. u.) abscheidet (JUNGHAHN, NEUMANN, *B.* **33**, 1367). Entsteht auch durch weitere Sulfurirung der Disulfonsäure (J., W.). — Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Durch Reduction mit $SnCl_2$ + HCl entsteht p-Phenylendiamindisulfonsäure(2,6) (S. 393). Färbt Seide und Wolle im sauren Bade gelb. — $K_3.C_{12}H_8O_9N_3S_3$. Dunkelblaue Blätter. — $K_2.C_{12}H_9O_9N_3S_3$. Orangerothe monokline Krystalle. — $(NH_4)_3C_{12}H_8O_9N_3S_3$. Gelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba.C_{12}H_9O_9N_3S_3$. Stahlblaue Blättchen. — $Ba_3(C_{12}H_8O_9N_3S_3)_2$. Gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

*Disazoverbindungen (*S. 1370—1373*). *Die im Hptw. Bd. IV, S. 1370, Z. 9 v. u. als* ***Trinitrosonitrodisazobenzol** *aufgeführte Verbindung ist vielleicht als* **Phenylaznitrosophenyl-Pseudoazimino-Dinitrobenzol** $C_{18}H_{10}O_5N_8 = C_6H_5.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NO}>C_6H_3.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot}{N\cdot}>C_6H_2(NO_2)_2$ (Ring mit NO_2 oben und rechts) *zu betrachten.* Vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 397.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1370, Z. 4 v. u. als ***Dinitrosodinitrodisazobenzol** *aufgeführte Verbindung ist vielleicht als* **Phenylaznitrosophenyl-Aznitroso-Dinitrobenzol** $C_{18}H_{10}O_6N_8 = C_6H_5.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NO}>C_6H_3.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NO}>C_6H_2(NO_2)_2$ *zu betrachten.* Vgl. W., *J. pr.* [2] **55**, 397.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1371, Z. 1 v. o. als ***Nitrosobenzoldisazo-p-Chlorbenzoldinitrosonitrobenzol** *aufgeführte Verbindung ist vielleicht als* **p-Chlorphenylaznitrosophenyl-Pseudoazimino-Dinitrobenzol** $C_{18}H_9O_5N_8Cl = C_6H_4Cl.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NO}>C_6H_3.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot}{N\cdot}>C_6H_2(NO_2)_2$ (Ring mit NO_2 oben und rechts) *zu betrachten.* Vgl. W., *J. pr.* [2] **55**, 397.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1371, Z. 6 v. o als ***m-Chlordinitrosodinitrodisazobenzol** *aufgeführte Verbindung ist vielleicht als* **m-Chlorphenylaznitrosophenyl-Aznitroso-Dinitrobenzol** $C_{18}H_9O_6N_8Cl = C_6H_4Cl.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NO}>C_6H_3.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NO}>C_6H_2(NO_2)_2$ *zu betrachten.* Vgl. W., *J. pr.* [2] **55**, 398.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1371, Z. 19 v. o. als ***Nitrosobenzoldisazo-p-Chlorbenzol-Trinitrobenzol** *aufgeführte Verbindung ist vielleicht als* **p-Chlorphenylaznitrosobenzol-azo-Trinitrobenzol** $C_{18}H_9O_7N_8Cl = C_6H_4Cl.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NO}>C_6H_3.N:N.C_6H_2(NO_2)_3^{2.4.6}$ *zu betrachten.* Vgl. W., *J. pr.* [2] **55**, 396.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1371, Z. 24 v. o. als ***Nitrobenzoldisazo-p-Chlorbenzol-Nitrosodinitrobenzol** *aufgeführte Verbindung ist vielleicht als* **p-Chlorbenzolazo-Nitrophenylaznitroso-Dinitrobenzol** $C_{18}H_9O_7N_8Cl = C_6H_4Cl.N:N^{(1)}.C_6H_3(NO_2)^{(2)}.N^{(4)}<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NO\cdot}>C_6H_2(NO_2)_2$ (Ring mit NO_2 oben und rechts) *zu betrachten.* Vgl. W., *J. pr.* [2] **55**, 397.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1371, Z. 28 v. o. als ***Nitrobenzoldisazo-p-Chlornitrobenzolnitrosodinitrobenzol** *aufgeführte Verbindung ist vielleicht als* **Chlornitro-**

benzolazo-Nitrophenylaznitroso-Dinitrobenzol $C_{18}H_8O_9N_9Cl = C_6H_2Cl(NO_2).N:N.C_6H_3(NO_2).N<{N \atop NO}>C_6H_2(NO_2)_2$ *zu betrachten.* Vgl. W., *J. pr.* [2] 55, 397.

***Sulfonsäure** $C_{18}H_{16}O_3N_6S$ (*S. 1372*). b) ***m-Phenylendiamin-disazo-Benzol-p-Benzolsulfonsäure** $(H_2N)_2C_6H_2<{N:N.C_6H_5 \atop N:N.C_6H_4.SO_3H}$ (*S. 1372*). |*B.* .... (GRIESS, *B.* 16, 2032|; vgl. auch D.R.P. 22714; *Frdl.* I, 458).

***Verbindungen** $C_{18}H_{16}N_8$ (*S. 1372*). a) ***Benzoldisazo-m-Phenylendiamin** $C_6H_4[N:N.C_6H_3(NH_2)_2]_2$ (*S. 1372*). *B.* Findet sich unter den Einwirkungsproducten von salpetriger Säure auf m-Phenylendiamin. Es bildet den Hauptbestandtheil des käuflichen Bismarckbrauns (vgl S. 1014) und wird aus der daraus abgeschiedenen Base durch Extraction mit Benzol gewonnen (TÄUBER, WALDER, *B.* 30, 2115; 33, 2899). — Das Hydrochlorid färbt ungebeizte Baumwolle braun, tannirte Baumwolle röthlich braun an.

***Diformazyl** $C_{26}H_{22}N_8 = \left[{C_6H_5.N=N \atop C_6H_5.NH.N}>C-\right]_2$ (*S. 1372–1373*). *Darst.* Alkalische Lävulinsäurelösung wird in der Kälte mit 1 Mol. Diazobenzol in alkalischer Flüssigkeit versetzt; Ausbeute: 10% der Lävulinsäure. Das Rohproduct wird mit Benzol extrahirt und dann aus Alkohol-Chloroform krystallisirt (BAMBERGER, MÜLLER, *J. pr.* [2] 64, 215).

***Gemischte Azoverbindungen** (*S. 1373–1376*). ***Nitromethanazobenzol, Nitroformaldehydphenylhydrazon** $C_7H_7O_2N_3 = O_2N.CH:N.NH.C_6H_5$ (*S. 1374*). *B.* Bei der Einwirkung von Nitromethan auf Diazobenzol in alkalischer Lösung, neben zahlreichen anderen Producten (BAMBERGER, SCHMIDT, LEVINSTEIN, *B.* 33, 2052). — *Darst.* Durch Eingiessen einer Lösung von Natrium-Isonitromethan in eine auf 0° abgekühlte, neutralisirte Benzoldiazoniumchloridlösung (B., S., L., *B.* 33, 2060).

Existirt in zwei (wahrscheinlich stereoisomeren) Modificationen, welche beide neutral reagiren, den elektrischen Strom nicht leiten und sich in chemischer Beziehung nicht wesentlich unterscheiden.

α-Modification ${HC.NO_2 \atop N.NH.C_6H_5}$ (?) Krystallisirt aus Ligroïn-, Chloroform- oder Benzol-Lösung. Orangerothe monokline (GRUBENMANN) Prismen. Schmelzp.: 74,5–75,5°. Leicht löslich in Ligroin, Chloroform und Benzol. Wird durch Erwärmen oder durch Lösen in Aetzlaugen und Wiederausfällen mit Säuren oder durch Krystallisation aus Alkohol oder Wasser in die *β*-Modification (s. u.) umgewandelt (B., S., *B.* 34, 2002, 2008).

β-Modification ${HC.NO_2 \atop C_6H_5N.HN}$ (?) Krystallisirt aus alkoholischer Lösung in goldgelben Nadeln. Schmelzp.: 84,5–85,5°. Löst sich in Chloroform, Benzol und Ligroïn schwieriger als die *α*-Verbindung (s. o.) auf und geht dabei in diese über (B., S., *B.* 34, 580).

Schwefelammonium erzeugt aus beiden Modificationen Benzolhydrazoformaldoxim (Spl. zu Bd. IV, S. 1508) (B., FREI, *B.* 35, 1085). Bei der Einwirkung von Diazobenzol entsteht Nitroformazan. Letzteres entsteht auch bei der Einwirkung von Säuren auf Nitroformaldehydphenylhydrazon oder auch durch Selbstzersetzung desselben beim Aufbewahren in geschlossenen Gefässen (B., S., *B.* 34, 574). — **Natriumverbindung** $Na.C_7H_6O_2N_3 = C_6H_5.N:N.CH:N.O.O.Na$. *B.* Man löst die *α*- oder *β*-Modification in möglichst wenig Aceton, versetzt mit 20 ccm doppeltnormaler Natronlauge und dann mit 100 ccm 33%iger Natronlauge (B., S., *B.* 34, 582). Orangegelbe Nadeln. Wird durch Wasser kaum hydrolysirt. Elektrochemisches Verhalten: B., S.

N-Methyläther $C_8H_9O_2N_3 = C_6H_5.N(CH_3).N:CH.NO_2$. *B.* Man lässt eine Lösung von 0,28 g Natrium in 22 ccm Holzgeist zur siedenden Lösung von 1 g *α*- oder *β*-Nitroformaldehydphenylhydrazon (s. o.) und 3,45 g CH_3J in 15 ccm Holzgeist tropfen (B., S., *B.* 34, 590). Bei der Einwirkung von Dibromnitromethan auf a Methylphenylhydrazin (B., S., *B.* 34, 592). — *Darst.* Man kocht 3 g Nitroformaldehydphenylhydrazon-Natrium (s. o.) mit 6 ccm Holzgeist und 6 g CH_3J drei Stunden am Rückflusskühler, destillirt dann die flüchtigen Verbindungen ab und giesst in 100 ccm halbnormale eiskalte Natronlauge (B., S.). — Gelbe Blätter oder Nadeln. Schmelzp.: 91–92°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in kaltem Ligroïn, unlöslich in Aetzlaugen. In conc. Schwefelsäure mit brandrother Farbe löslich, die auf Zusatz von Bichromat in Rothviolett übergeht. Liefert bei der Reduction Methenylmethylphenylhydrazidin, sowie Methylphenylhydrazin und Methylamin (B., S., *B.* 34, 590).

O-Methyläther $C_8H_9O_2N_3 = C_6H_5.N:N.CH:NO.O.CH_3$. *B.* Beim Eintragen von 8 g *α*- oder *β*-Nitroformaldehydphenylhydrazon (s. o.) zu einer Lösung von 2 g Diazo-

methan in 400 ccm Aether (B., S., *B.* **34**, 589). — Dunkelorangerothe Nadeln. Schmelzp.: 54,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, unlöslich in Alkalien. Sehr unbeständig. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist hellroth und wird auf Zusatz von Bichromat erst dunkler, die Färbung verschwindet aber rasch. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure tritt Zersetzung ein unter Bildung von Formaldehyd, Diazobenzol und Hydroxylamin.

***Aethanazobenzol** $C_8H_{10}N_2 = C_6H_5.N:N.CH_2.CH_3$ (*S. 1374*). Reagirt mit Diazobenzol unter Bildung von Benzolazoformazan (S. 1086), mit Isoamylnitrit und Natriumäthylat unter Bildung von Benzolazoacetaldoxim (S. 1066). Die |Umlagerung des Benzolazoäthans in Acetaldehydphenylhydrazon| kann ausser durch Säuren auch durch Natriumäthylat bewirkt werden (BAMBERGER, PEMSEL, *B.* **36**, 53).

***Nitroäthanazobenzol, Nitroacetaldehydphenylhydrazon** $C_8H_9O_2N_3 = CH_3.C(NO_2):N.NH.C_6H_5$ (*S. 1374*). Liefert durch Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium Benzolhydrazoacetaldoxim (Spl. zu Bd. IV, S. 1508) (B., FREI, *B.* **35**, 1088). Aetherische Diazomethanlösung erzeugt Benzolazoäthylidennitronsäuremethylester (s. u.) (B., *B.* **35**, 54; B., GROB, *B.* **35**, 67).

O-Methyläther, Benzolazoäthylidennitronsäuremethylester $C_9H_{11}O_2N_3 = C_6H_5.N:N.C(CH_3):NO.O.CH_3$. *B.* Aus Nitroacetaldehydphenylhydrazon (s. o.) und ätherischer Diazomethanlösung (B., *B.* **35**, 54; B., G., *B.* **35**, 67). — Rubinrothe rhombische (GRUBENMANN) Doppelpyramiden aus Petroleumäther. Schmelzp.: 71,5—72°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform. Zerfällt beim Aufbewahren langsam in Formaldehyd und Benzolazoacetaldoxim (S. 1066); dieselbe Zersetzung erfolgt schnell und glatt beim Kochen mit Wasser.

Nitroacetaldehyd-p-Chlorphenylhydrazon, Nitroäthanazo-p-Chlorbenzol $C_8H_8O_2N_3Cl = C_6H_4Cl.NH.N:C(NO_2).CH_3$. *B.* Aus p-Chlorbenzoldiazoniumsalzen (Hptw. Bd. IV, S. 1519—1520) und Isonitroäthan (vgl. Spl. Bd. I, S. 61) in Gegenwart von Natriumacetat (B., *B.* **35**, 59; B., G., *B.* **35**, 81). — Orangegelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 126—127° (Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Ligroïn.

O-Methyläther, p-Chlorbenzolazoäthylidennitronsäuremethylester $C_9H_{10}O_2N_3Cl = C_6H_4Cl.N:N.C(:NO_2.CH_3).CH_3$. *B.* Aus Nitroacetaldehyd-p-Chlorphenylhydrazon (s. o.) und ätherischer Diazomethanlösung (B., *B.* **35**, 59; B., G., *B.* **35**, 81). — Orangerothe Blätter aus Petroleumäther. Schmelzp.: 112—112,5°. Leicht löslich in Aether, Benzol und siedendem Alkohol. Beim Eintragen in kochendes Wasser entsteht p-Chlorbenzolazoacetaldoxim (S. 1067).

Nitroacetaldehyd-o,p-Dichlorphenylhydrazon $C_8H_7O_2N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2.NH.N:C(NO_2).CH_3$. *B.* Aus essigsaurem 2,4-Dichlordiazobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1520) und Isonitroäthan-Natrium (Spl. Bd. I, S. 61) (B., *B.* **35**, 61; B., FREI, *B.* **35**, 84). — Orangegelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 95,5°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol. Liefert durch Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium o,p-Dichlorbenzolazoacetaldoxim (S. 1067) (B., F., *B.* **35**, 1090).

o,p-Dichlorbenzolazoäthylidennitronsäuremethylester $C_9H_9O_2N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2.N:N.C(:NO_2.CH_3).CH_3$. *B.* Aus Nitroacetaldehyd-Dichlorphenylhydrazon (s. o.) und ätherischer Diazomethanlösung (B., *B.* **35**, 61; B., F., *B.* **35**, 84). — Rothe Nadeln aus Alkohol. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 110—111° unter Zersetzung. Leicht löslich in Benzol Aether, Aceton, siedendem Ligroïn und siedendem Alkohol. Beim Kochen mit conc. Chlorcalciumlösung entsteht Dichlorbenzolazoacetaldoxim (S. 1067) und Formaldehyd.

Nitroacetaldehyd-o,o,p-Trichlorphenylhydrazon $C_8H_6O_2N_3Cl_3 = C_6H_2Cl_3.NH.N:C(NO_2).CH_3$. Goldgelbe Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 98°. Leicht löslich in Benzol, Aether, Aceton und Alkohol. In verdünnten Alkalien mit weinrother Farbe löslich (B., F., *B.* **35**, 88). Liefert durch Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium o,o,p-Trichlorbenzolhydrazoacetaldoxim (Spl. zu Bd. IV, S. 1508) (B., F., *B.* **35**, 1090).

o,o,p-Trichlorbenzolazoäthylidennitronsäuremethylester $C_9H_8O_2N_3Cl_3 = C_6H_2Cl_3.N:N.C(:NO_2.CH_3).CH_3$. *B.* Aus Nitroacetaldehyd-Trichlorphenylhydrazon (s. o.) und ätherischer Diazomethanlösung (B., F., *B.* **35**, 88). — Rothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 89—90°. Sehr leicht löslich in Aether, Aceton, Benzol, siedendem Alkohol und siedendem Ligroïn. Beim Kochen mit conc. Chlorcalciumlösung entsteht Trichlorbenzolazoacetaldoxim (S. 1068) und Formaldehyd.

S. 1375, Z. 26 v. o. statt: „**Nitropopanazobenzol**" *lies:* „**Nitropropanazobenzol**".

***Nitroisovaleraldehydphenylhydrazon** $C_{11}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5.NH.N:C(NO_2).CH_2.CH(CH_3)_2$ (*S. 1375*). Die *α-Form wird durch Erwärmen oder durch Lösen in Alkali und Wiederausfällen mit Säuren oder durch Krystallisation aus Alkohol in die *β-Form verwandelt. Die β-Form wird durch Ligroïn in die α-Form übergeführt (BAMBERGER, SCHMIDT, *B.* **34**, 2004).

2-p-Brombenzolazopropen $C_9H_9N_2Br = C_6H_4Br.N:N.C(CH_3):CH_2$. *B.* Durch Oxydation des Aceton-p-Bromphenylhydrazons (S. 499) an der Luft oder mittels gelben HgO (FREER, *B.* 30, 737; *Am.* 21, 34). — Gelbe Prismen. Schmilzt bei 33° unter Zersetzung. Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinspatel oder beim längeren Liegen an der Luft. Zersetzt sich an der Luft rasch und explosionsartig. Explodirte heftig im Vacuum-Exsiccator. Beim gelinden Erwärmen mit conc. Schwefelsäure wird der Stickstoff vollständig ausgetrieben. Wird von Natriumamalgam in Aceton-p-Bromphenylhydrazon zurückverwandelt. — Perbromid $C_9H_9N_2Br + 5Br$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf Brombenzolazopropen oder auf Aceton-p-Bromphenylhydrazon in Chloroformlösung, in letzterem Falle unter Entbindung von HBr (F., *Am.* 21, 35). Gelbe Prismen. Schmelzp.: 95°. Durch mehrfache Krystallisation entsteht daraus ein Perbromid $C_9H_9N_2Br.4Br$ (gelbe Nadeln, Schmelzp.: 102—105°).

2. *Azotoluol $C_{14}H_{14}N_2 = CH_3.C_6H_4.N:N.C_6H_4.CH_3$ (*S. 1376—1386*).

1) ***o-Azotoluol, 2,2'-Dimethylazobenzol*** $[(CH_3)^2C_6H_4.N^1:]_2$ (*S. 1376—1377*). *B.* Durch elektrolytische Reduction von o-Nitrotoluol (Spl. Bd. II, S. 54) in alkalischer Lösung (LÖB, *Z. El. Ch.* 5, 459; vgl. D.R.P. 100234; C. 1899 I, 720). Aus diazotirtem o-Toluidin (Spl. Bd. II, S. 245) beim Behandeln mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung (VORLÄNDER, MEYER, *A.* 320, 127).

3,3'-Dichlor-2,2'-Dimethylazobenzol $C_{14}H_{12}N_2Cl_2 = [(CH_3)C_6H_3Cl.N:]_2$. *B.* Durch Reduction von 2-Chlor-6-Nitrotoluol (Spl. Bd. II, S. 56) mit Zinkstaub und Natronlauge (P. COHN, *M.* 22, 490). — Orangerothe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 153—154°. Schwer löslich in Alkohol.

S. 1376 Z. 13 v. u. statt: „1,45" lies: „1,40".

4-Amino-2,2'-Dimethylazobenzol, o-Toluolazo-m-Toluidin $C_{14}H_{15}N_3 = (CH_3)C_6H_4.N_2.C_6H_3(CH_3)(NH_2)$. *B.* Neben o,m-Diazoaminotoluol (Spl. zu Bd. IV, S. 1568) aus o-Diazotoluol (Hptw. Bd. IV, S. 1530) und m-Toluidin (Spl. Bd. II, S. 259) (MEHNER, *J. pr.* [2] 65, 447). — Gelbe Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 116—117°. Leicht löslich in heissem Ligroïn.

*Diaminoazotoluol $C_{14}H_{16}N_4 = [CH_3.C_6H_3(NH_2).N:]_2$ (*S. 1376—1377*). a) *3,3'-Diamino-2,2'-Dimethylazobenzol (*S. 1376*). — Das Diacetylderivat schmilzt oberhalb 340° (GREEN, LAWSON, *Soc.* 59, 1016).

b) *5,5'-Diamino-2,2'-Dimethylazobenzol (*S. 1376—1377*). *B.* Durch Reduction von 2-Nitrotoluol-4-Azo-β-Naphtoldisulfonsäure mit Glykose, Zink, Zinn oder Formaldehyd in alkalischer Lösung (POIRRIER, D.R.P. 62352; *Frdl.* III, 730). Aus 2-Nitro-4-Toluidin (Hptw. Bd. II, S. 482) durch elektrolytische Reduction (ELBS, SCHWARZ, *J. pr.* [2] 63, 564). — *Darst.* Durch Oxydation der entsprechenden Hydrazoverbindung (Hptw. Bd. IV, S. 1502, Z. 25 v. u.) mit Luft in Gegenwart von Natronlauge (E., SCH.). — Dunkelrothe Nadeln oder broncefarbene Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 158—159°. Ziemlich löslich in heissem Wasser, leicht in heissem Alkohol. — $C_{14}H_{16}N_4.2HCl$. Braune Blättchen (aus siedendem Wasser). Zersetzt sich in der Hitze ohne zu schmelzen. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,012 Thle., bei 100° 0,168 Thle. — $C_{14}H_{16}N_4.H_2PtCl_6$. Hellbraunes Pulver.

S. 1377, Z. 5 v. o. ist zu streichen.

Derivate des ω,ω'-Diaminoazotoluols $[NH_2.CH_2.C_6H_4.N:]_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1385, Z. 18 und 5 v. u., sowie S. 1386, Z. 14 v. o.*

2) ***2,3'-Dimethyl-Azobenzol*** (*S. 1377*).

S. 1377, Z. 10 v. o. statt: „2-Toluol-o-Toluidin" lies: „2-Toluolazo-o-Toluidin".

***4'-Acetamino-2,3'-Dimethylazobenzol** $C_{16}H_{17}ON_3 = (CH_3)^2C_6H_4(N:N)^1C_6H_3(CH_3)^3(NH.CO.CH_3)^4$ (*S. 1377, Z. 24 v. o.*). *B.* Durch Acetyliren von o-Toluolazo-o-Toluidin (Hptw. Bd. IV, S. 1377) (Höchster Farbw., D.R.P. 88018; *Frdl.* IV, 1021).

4-Amino-2,3'-Dimethylazobenzol $C_{14}H_{15}N_3 = (H_2N)^4(CH_3)^2C_6H_3(N:N)^1C_6H_4(CH_3)^3$ *s. S. 1020 sub Nr. 4.*

4-Dimethylamino-2,3'-Dimethylazobenzol, m-Toluolazo-Dimethyl-m-toluidin $C_{16}H_{19}N_3 = [(CH_3)_2N]^4C_6H_3(CH_3)^2(N:N)^1C_6H_4(CH_3)^3$. *B.* Durch Zufügen einer Lösung von 5 g m-Toluidin (Spl. Bd. II, S. 259), 6,3 g Dimethyl-m-Toluidin (Hptw. Bd. II, S. 477) und 15 g Wasser in der berechneten Menge Salzsäure zu einer gekühlten Lösung von 3,25 g Natriumnitrit und 1,75 g NaOH in 23 g Wasser (SAMELSON, *B.* 33, 3482). — Ziegelrothe Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 73—74°. Löslich in Aether und Benzol. — $(C_{16}H_{19}N_3.HCl)_2PtCl_4$. Amorphes braunes Pulver. Verkohlt bei 197°.

S. 1377, Z. 28 v. o. füge hinzu: „Schmelzp.: 156°".

4-Nitro-4'-Acetamino-2,3'-Dimethylazobenzol $C_{16}H_{16}O_3N_4 = (O_2N)^4(CH_3)^2C_6H_3(N:N)^1C_6H_3(CH_3)^3(NH.CO.CH_3)^4$. *B.* Durch Nitriren von 4'-Acetamino-2,3'-Dimethylazo-

benzol (S. 1019) (H. F., D.R.P. 88013; *Frdl.* **IV**, 1021). — Orangegelbe Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 204°. Leicht löslich in Alkohol.

4,4'-Diamino-2,3'-Dimethylazobenzol $C_{14}H_{16}N_4 = (H_2N)^4(CH_3)^2C_6H_3(N:N)^1C_6H_3(CH_3)^3(NH_2)^4$. *B.* Durch Verseifen seiner Monacetylverbindung (s. u.) (H. F., D.R.P. 88013; *Frdl.* IV, 1021). — Orangerothe Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 100°. Leicht löslich in Alkohol und verdünnten Säuren.

4-Amino-4'-Acetamino-2,3'-Dimethylazobenzol $C_{16}H_{18}ON_4 = (H_2N)^4(CH_3)^2C_6H_3(N:N)^1.C_6H_3(CH_3)^3(NH.CO.CH_3)^4$. *B.* Durch Reduction von 4-Nitro-4'-Acetamino-2,3'-Dimethylazobenzol (S. 1019—1020) mit Na_2S (H. F., D.R.P. 88013; *Frdl.* **IV**, 1021). — Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 185°. Leicht löslich in Alkohol.

3) ****2,4'-Dimethylazobenzol*** (*S. 1377*). ***4-Amino-2,4'-Dimethylazobenzol, p-Toluolazo-m-Toluidin** $C_{14}H_{15}N_3 = (CH_3)^4C_6H_4.N_2^1.C_6H_3(CH_3)^2.NH_2^4$ (*S. 1377, Z. 28 v. u.*). *B.* Aus p-Toluoldiazoniumchlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1530, Z. 16 v. u.) und m-Toluidin (Spl. Bd. II, S. 259) in Gegenwart von Natrium-Acetat oder -Bicarbonat, neben wenig m-p-Diazoaminotoluol (Spl. zu Bd IV, S. 1568) (MEHNER, *J. pr.* [2] **65**, 427). — Goldgelbe Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 127°.

p-Toluolazo-Dimethyl-m-toluidin $C_{16}H_{19}N_3 = (CH_3)^4C_6H_4.N_2^1.C_6H_3(CH_3)^2[N(CH_3)_2]^4$. *B.* Durch Zufügen einer Lösung von 10 g p-Toluidin (Spl. Bd. II, S. 262), 12,6 g Dimethyl-m-Toluidin (Hptw. Bd. II, S. 477) und 31 g Wasser in der berechneten Menge Salzsäure zu einer gekühlten Lösung von 6,5 g Natriumnitrit und 3,5 g NaOH in 46,5 g Wasser (SAMELSON, *B.* **33**, 3481). — Hellrothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 121°. Löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. — Hydrochlorid. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 172°. Löslich in Alkohol und Ligroïn. — $(C_{16}H_{19}N_3.HCl)_2PtCl_4$. Amorpher dunkelrother Niederschlag. Unlöslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol. — $C_{16}H_{19}N_3.H_2SO_4$. Grünliche Nädelchen aus Methylalkohol. Schmelzp.: 201°.

4) ****3,3'-Dimethylazobenzol*** (*S. 1377—1378*). *B.* Aus diazotirtem m-Toluidin (Spl. Bd. II, S. 259) beim Behandeln mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung (VORLÄNDER, MEYER, *A.* **320**, 127).

***4-Amino-2,3'-Dimethylazobenzol, m-Toluolazo-m-Toluidin** $C_{14}H_{15}N_3 = (CH_3)^3C_6H_4(N:N)^1.C_6H_3(CH_3)^2(NH_2)^4$ (*im Hptw. Bd. IV, S. 1377, Z. 12 v. u. fälschlich als* **m-Toluolazo-3'-o-Toluidin, m-Toluolazo-4'-Amino-3'-Toluol** *bezeichnet*). *B.* Aus m-Toluoldiazoniumchlorid (Spl. zu Bd. IV, S. 1530) und m-Toluidin (Spl. Bd. II, S. 259) in Gegenwart von Natrium-Acetat oder -Bicarbonat, neben m-Diazoaminotoluol (Spl. zu Bd. IV, S. 1568) (MEHNER, *J. pr.* [2] **65**, 442). — Gelbbraune Nadeln. Schmelzp.: 80°.

Wirkliches m-Toluolazo-o-Toluidin, 4-Amino-3,3'-Dimethylazobenzol $C_{14}H_{15}N_3 = (CH_3)^3C_6H_4.N_2^1.C_6H_3(CH_3)^3(NH_2)^4$. *B.* Aus m-Diazotoluol (Hptw. Bd. IV, S. 1530) und o-Toluidin (Spl. Bd. II, S. 245) in nicht beträchtlicher Ausbeute (M., *J. pr.* [2] **65**, 445). — Gelbbraune Blättchen oder Nädelchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 124°.

4,4'-Diamino-3,3'-Dimethylazobenzol $C_{14}H_{16}N_4 = [(H_2N)^4(CH_3)^3C_6H_3.N^1=]_2$. *B.* Man combinirt diazotirtes 5-Nitro-o-Toluidin (Spl. Bd. II, S. 246) mit Naphtolsulfonsäure, reducirt das Kuppelungsproduct in alkalischer Lösung zunächst bei 50—60° mit Glykose zum entsprechenden Azoxykörper, dann oberhalb 60° weiter zum Azotoluidin (ROSENSTIEHL, *C. r.* **132**, 987; vgl. POIRRIER, D.R.P. 62352; *Frdl.* **III**, 730). — Braunrothe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 218—220°. Ziemlich leicht löslich in Alkoholen, weniger in Toluol, $CHCl_3$ und Aether.

5) ****3,4'-Dimethylazobenzol*** (*S. 1378*). ***Aminoazotoluol** $C_{14}H_{15}N_3 = CH_3.C_6H_4.N:N.C_6H_3(CH_3).NH_2$ (*S. 1378*). a) ***p-Toluolazo-o-Toluidin, 4-Amino-3,4'-Dimethylazobenzol** $(CH_3)^4C_6H_4.N_2^1.C_6H_3(CH_3)^3.NH_2^4$ (*S. 1378*). *B.* Aus p-Diazotoluol (Hptw. Bd. IV, S. 1530) und o-Toluidin in Gegenwart von Natriumbicarbonat (MEHNER, *J. pr.* [2] **65**, 434). — Orangegelbe Nädelchen (aus viel Ligroïn). Schmelzp.: 128°. Schwer löslich in Ligroïn.

b) ***p-Toluolazo-p-Toluidin, o-Aminoazotoluol, 6-Amino-3,4'-Dimethylazobenzol** $(CH_3)^4C_6H_4(N:N)^1.C_6H_3(CH_3)^3(NH_2)^6$ (*S. 1378*). Condensirt sich in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Phenol mit Benzylnaphtylamin zu einem Eurhodin $C_{34}H_{19}N_3$ (WITT, D.R.P. 75911; *Frdl.* IV, 381). Vereinigt sich mit Aldehyden zu Triazinderivaten. Giebt mit Phtalsäureanhydrid ein krystallisirendes Acylderivat vom Schmelzp.: 220° (NÖLTING, WEGELIN, *B.* **30**, 2603). Durch Einwirkung von $COCl_2$ in Benzol entsteht Tolyl-Toluketodihydro-α-triazin $C_{15}H_{13}ON_3$ (BUSCH, HARTMANN, *B.* **33**, 2968). — Sulfat. Scharlachroth. In Wasser nahezu unlöslich (WÜLFING, D.R.P. 37932; *Frdl.* **I**, 17).

S. 1378, Z. 23 v. u. statt: „s. S. 1208" lies: „s. S. 1209".

Tetramethyldiaminobenzhydrylderivat. p-Toluolazo-p-Tolylleukauramin $C_{31}H_{35}N_5 = CH_3^4.C_6H_4.N^1:N^1.C_6H_3(CH_3)^3.NH^4.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus o-Aminoazotoluol

(s. o.) und p,p'-Tetramethyldiaminobenzhydrol in Alkohol durch 12-stdg. Stehenlassen und kurzes Erwärmen auf höchstens 40° (Möhlau, Heinze, *B.* **34**, 885). — Rubinrothe Nadeln (aus Benzol + etwas Petroleumäther). Schmelzp.: 174,5°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in heissem Benzol. Lösung in Eisessig blau, in conc. Schwefelsäure orangegelb, nach Zusatz von Wasser grün. Durch Kochen mit Alkohol entsteht, neben p-Toluidin und schmierigen Producten, p-Toluolazo-p-Tolylauramin (s. u.).

N-Carboxäthylderivat des o-Aminoazotoluols $C_{17}H_{19}O_2N_5 = C_2H_5.O_2C.N:C_6H_3(CH_3):N.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch kurzes Erwärmen des p-Tolyl-Toluketodihydro-α-triazins mit alkoholischer Kalilauge (B., Ha., *B.* **32**, 2970). Aus o-Aminoazotoluol (S. 1020) und Chlorkohlensäureester in Benzol bei Gegenwart von Pyridin (B., Ha.). — Orangegelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 94°. Leicht löslich. Nicht basisch.

Harnstoff aus o-Aminoazotoluol $C_{15}H_{16}ON_4 = NH_2.CO.N:C_6H_3(CH_3):N.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von p-Tolyl-Toluketodihydro-α-triazin mit alkoholischem Ammoniak (B., Ha., *B.* **32**, 2970). — Strohgelbe mikroskopische Blättchen. Schmelzp.: 207°. Schwer löslich, ausser in heissem Eisessig. Alkoholische Salzsäure löst mit dunkelrother Farbe.

***Phenylharnstoff aus o-Aminoazotoluol** $C_{21}H_{20}ON_4 = C_6H_5.NH.CO.N:C_6H_3(CH_3):N.NH.C_6H_4.CH_3$ (*S. 1378, Z. 15 v. u.*). *B.* Durch Erhitzen von p-Tolyl-Toluketodihydro-α-triazin mit Anilin auf 180° (B., Ha., *B.* **32**, 2971).

Phenylthioharnstoff aus o-Aminoazotoluol $C_{21}H_{20}N_4S = C_6H_5.NH.CS.N:C_6H_3(CH_3):N.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus o-Aminoazotoluol (S. 1020) und Phenylsenföl in alkoholischer Lösung (B., Ha., *B.* **32**, 2963). — Gelbe bis bräunlichgelbe Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 149° (unter Schwärzung). Leicht löslich in warmem Benzol, schwerer in Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$. Geht beim Erwärmen der Eisessiglösung oder der mit HgO versetzten Benzollösung in p-Tolyl-Phenylimino-Toludihydro-α-triazin über.

p-Tolylthioharnstoff aus o-Aminoazotoluol $C_{22}H_{22}N_4S = CH_3.C_6H_4.NH.CS.N:C_6H_3(CH_3):N.NH.C_6H_4.CH_3$. Braungelbe Blätter oder Prismen aus Alkohol. Färbt sich bei 150° dunkel und schmilzt bei 155° zu einem grünlichschwarzen Oel. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Benzol (B., Ha., *B.* **32**, 2966).

p-Toluolazo-p-Tolylauramin $C_{31}H_{33}N_5 = CH_3.C_6H_4.N:N.C_6H_3(CH_3).N:C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch 5-stdg. Kochen von p,p'-Tetramethyldiaminobenzhydrol und o-Aminoazotoluol (S. 1020) bezw. von p-Toluolazo-p-Tolylleukauramin (S. 1020—1021) mit Alkohol (Mö., He., *B.* **34**, 886). — Orangegelbe Blättchen (aus Benzol + Petroleumäther). Schmelzpunkt: 190°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, leicht in Benzol. Wird von kalter Salzsäure in p,p'-Tetramethyldiaminobenzophenon und o-Aminoazotoluol gespalten. Natriumamalgam reducirt zur Leukoverbindung.

2,6-Diamino-5-Chlor-3,4'-Dimethylazobenzol $C_{14}H_{15}N_4Cl = C_6H_4(CH_3).N_2.C_6HCl(CH_3)(NH_2)_2$. *B.* Aus p-Diazotoluol (Hptw. Bd. IV, S. 1530) und 5-Chlor-2,4-Toluylendiamin (Morgan, *Soc.* **81**, 96). — Dunkelbraune Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 152°.

6) ***4,4'-Dimethylazobenzol** (*S. 1378—1380*). *B.* Aus diazotirtem p-Toluidin durch ammoniakalische Kupferoxydullösung (Vorländer, Meyer, *A.* **320**, 126). Bei der Einwirkung von Natrium auf p-Nitrotoluol in Aether, neben anderen Verbindungen (J. Schmidt, *B.* **32**, 2920). Durch elektrolytische Reduction von p-Nitrotoluol (Elbs, *C.* **1898** II, 27; Löb, *Z. El. Ch.* **5**, 459).

S. 1379, Z. 20 v. o. statt: „p-Toluidinsulfonsäure(2)" lies: „p-Toluidinsulfonsäure(3)".

3,3'-Dinitro-4,4'-Dimethylazobenzol $C_{14}H_{12}O_4N_4 = [(CH_3)^4(O_2N)^3C_6H_3.N^1:]_2$. *B.* Durch Einwirkung von unterchlorigsauren Salzen auf 2-Nitro-4-Toluidin, neben geringen Mengen eines Nitrotolazins(?) (Meigen, Normann, *B.* **33**, 2717). — Rothe Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 149°. Löslich in 3,3 Thln. siedendem Benzol.

***Diaminoazotoluol** $C_{14}H_{16}N_4$ (*S. 1379—1380*). a) *3,3'-Diamino-4,4'-Dimethylazobenzol $[(CH_3)(NH_2)C_6H_3.N:]_2$ (*S. 1379*). *B.* Durch Reduction von 4-Nitrotoluol-2-Azo-β-Naphtoldisulfonsäure mit Glykose, Zink, Zinn oder Formaldehyd in alkalischer Lösung (Poirrier, D.R.P. 62352; *Frdl.* III, 730). Schmelzp.: 195—197°.

Tetramethylderivat $C_{18}H_{24}N_4 = (CH_3)^4[(CH_3)_2N]^3C_6H_3.N:N.C_6H_3[N(CH_3)_2]^3(CH_3)^4$. *B.* Aus 4-Nitro-Dimethyl-o-toluidin elektrolytisch (Rohde, *Z. El. Ch.* **7**, 329). — Rothe Blätter (aus Alkohol oder Benzol) vom Schmelzp.: 99° oder [durch Oxydation der entsprechenden Hydrazoverbindung (vgl. 3,3'-Bisdimethylamino-4,4'-Dimethylhydrazobenzol, Spl. zu Bd. IV, S. 1503) an der Luft dargestellt] gelbrothe Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzp.: 119°.

S. 1380, Z. 9 v. o. hinter: „Tafeln" schalte ein: „mit 5 H_2O".

***Azotoluoldisulfonsäuren** $C_{14}H_{14}O_6N_2S_2$ (*S. 1380—1381*). d) *4,4'-Dimethylazobenzoldisulfonsäure(3,3') $[(CH_3)^4(HO_3S)^3C_6H_3.N^1:]_2$ (*S. 1380—1381*). *B.* Durch elektrolytische Reduction von 4-Nitrotoluol-2-Sulfonsäure (Löb, *Z. El. Ch.* **5**, 460). Durch elektrolytische Reduction in alkoholischer Lösung aus Sonnengelb (vgl. Spl. Bd. II, S. 80, Z. 10 v. o.)

oder aus p-Azostilbendisulfonsäure (S. 1031) oder aus p-Dinitrostilbendisulfonsäure (ELBS, KREMANN, *Z. El. Ch.* **9**, 416). — Wird in alkalischer Lösung in der Hauptsache nur zur Hydrazotoluoldisulfonsäure reducirt.

S. 1380, Z. 7 v. u. statt: „säure(4)" lies: „säure(2)".

Azobenzyldisulfonsäure $[SO_3H.CH_2.C_6H_4.N:]_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1386.*

***Brom-4,4'-Azotoluolsulfonsäure** $C_{14}H_{13}O_3N_2BrS$ (*S. 1381*). a) *3-Bromazotoluolsulfonsäure(3') $(CH_3)^1C_6H_3Br^3.N:N.C_6H_3(SO_3H)^3(CH_3)^4$ (*S. 1381, Z. 5–7 v. o.*) Zur Constitution vgl. JANOVSKY, REIMANN, *B.* **21**, 1218.

***Benzolazotoluol** $C_{13}H_{12}N_2 = C_6H_5.N:N.C_6H_4.CH_3$ (*S. 1382*). a) *o-Derivat (*S. 1382*). *B.* Neben Azobenzol (S. 1006) und o-Azotoluol (S. 1019) bei der elektrolytischen Reduction eines Gemisches von Nitrobenzol und o-Nitrotoluol (LÖB, *Z. El. Ch.* **5**, 460; *B.* **31**, 2205; D.R.P. 102891; *C.* **1899** II, 408). — Kp_{25}: 185—188°.

b) *m-Derivat (*S. 1382*). *B.* Aus Benzolazo-o-Toluidin (s. u.) durch Diazotiren und Zersetzen mit Alkohol (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 54599; *Frdl.* **II**, 434).

c) *p-Derivat (*S. 1382*). Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf 4-Methylchinol (BAMBERGER, *B.* **35**, 1426). — *Darst.* Durch Condensation von Nitrobenzol mit p-Toluidin mittels Natriumhydroxyds bei 170—180° (JACOBSON, LISCHKE, ASKENASY, *A.* **303**, 368). — Schmelzp.: 69,5—70,5° (corr.) (B.); 66—67°. Kp_{760}: 311—313° (corr.) (J., LI.). Sublimirt bei 80—90°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Löslich in rauchender Salzsäure. Einwirkung von salzsaurer Zinnchlorürlösung: J., LI., *A.* **303**, 381.

S. 1382, Z. 31 v. o. statt: „941" lies: „991".

p-Nitrobenzolazo-p-Toluol $C_{13}H_{11}O_2N_3 = NO_2.C_6H_4.N:N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus 4-Methylchinol und p-Nitrophenylhydrazin, gelöst in sehr verdünnter Salzsäure (BAMBERGER, *B.* **35**, 1427) — Ponceaurothe Nadeln. Schmelzp.: 181° (corr.). Leicht löslich in Chloroform und heissem Ligroïn, ziemlich schwer in Alkohol und Aether.

***Amino-Benzolazotoluol** $C_{13}H_{13}N_3$ (*S. 1382—1383*). c) *4'-Amino-4-Methylazobenzol $CH_3.C_6H_4.N:N.C_6H_4.NH_2$ (*S. 1382—1383*). **p-Toluolazophenylglycin** $C_{15}H_{15}O_2N_3 = CH_3.C_6H_4.N:N.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2H$. — $Na.C_{15}H_{14}O_2N_3$ (MAI, *B.* **35**, 581). — $Ba(C_{15}H_{14}O_2N_3)_2$.

d) Benzolazo-o-Toluidin, 4-Amino-3-Methylazobenzol $C_6H_5.N_2^1.C_6H_3(NH_2)^4(CH_3)^3$. *B.* In geringer Ausbeute aus Benzoldiazoniumchlorid und o-Toluidinchlorhydrat durch Natriumbicarbonat (MEHNER, *J. pr.* [2] **65**, 420). — Gelbrothe Nadeln aus Ligroïn. Rothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 118—119°.

e) Benzolazo-m-Toluidin, 4-Amino-2-Methylazobenzol $C_6H_5.N_2^1.C_6H_3(CH_3)^2(NH_2)^4$. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und m-Toluidinchlorhydrat durch Natriumbicarbonat, neben Benzoldiazoamino-m-Toluol (Spl. zu Bd. IV, S. 1569) (ME., *J. pr.* [2] **65**, 407). — Gelbrothe Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 76°. — Chlorhydrat. Violette Nadeln.

Benzolazo-Dimethyl-m-toluidin $C_{15}H_{17}N_3 = C_6H_5.N:N.C_6H_3(CH_3).N(CH_3)_2$. *B.* Durch Zufügen einer Lösung von 10 g Anilin und 14,5 g Dimethyl-m-Toluidin in der berechneten Menge Salzsäure zu einer Lösung von 7,4 g Natriumnitrit und 4 g NaOH in 54 g Wasser (SAMELSON, *B.* **33**, 3479). — Hellrothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 66°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn mit rother Farbe. — $(C_{15}H_{17}N_3.HCl)_2PtCl_4$. Amorphes dunkelbraunes Pulver. Sintert oberhalb 200°, ist aber bei 280° noch nicht geschmolzen.

f) p-Benzolazo-benzylamin $C_6H_5.N_2^1.C_6H_4.[CH_2.NH_2]^4$. **Dimethyl-Pentamethylenderivat** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1386, Z. 1 v. u.*

o-Nitrobenzolazo-o-Toluidin, 2'-Nitro-3-Methyl-4-Aminoazobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_4 = (O_2N)^{2'}C_6H_4.N_2^1.C_6H_3(CH_3)^3(NH_2)^4$. *B.* Entsteht als Nebenproduct bei der Einwirkung von o-Nitrodiazobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1524) auf o-Toluidin (ME., *J. pr.* [2] **65**, 468). — Rothe Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 99°.

m-Nitrobenzolazo-o-Toluidin, 3'-Nitro-3-Methyl-4-Aminoazobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_4 = (O_2N)^{3'}.C_6H_4.N_2^1.C_6H_3(CH_3)^3(NH_2)^4$. *B.* Neben m-Nitrobenzoldiazoamino-o-Toluol (Spl. zu Bd. IV, S. 1569) aus m-Nitrobenzoldiazoniumchlorid (Hptw. Bd IV, S. 1524, Z. 25 v. o.) und o-Toluidin (ME., *J. pr.* [2] **65**, 467). — Rothe Blättchen (aus Benzol oder Alkohol). Schmelzp.: 151—152°.

p-Nitrobenzolazo-o-Toluidin, 4'-Nitro-3-Methyl-4-Aminoazobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_4 = (O_2N)^{4'}C_6H_4.N_2^1.C_6H_3(CH_3)^3(NH_2)^4$. *B.* Durch Kuppeln von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1524, Z. 27 v. u.) mit o-Toluidin, als Nebenproduct neben p-Nitrobenzoldiazoamino-o-Toluol (Spl. zu Bd. IV, S. 1569) (ME., *J. pr* [2] **65**, 464). Analog dem 4'-Nitro-4-Aminoazobenzol (S. 1010) (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 131860; *C.* **1902** II, 83). — Braunrothe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp: 200—201° (A.-G. f. A.); 195—197° (ME.). — Hydrochlorid. Stahlblaue Blättchen.

p-Nitrobenzolazo-Monomethyl-o-toluidin $C_{14}H_{14}O_2N_4$ = $NO_2.C_6H_4.N:N.C_6H_3(CH_3).NH.CH_3$. *B.* Entsteht in geringer Menge bei der Einwirkung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1524, Z. 27 v. u.) auf 3,3′-Dimethyl-4,4′-Bismethylamino-Benzhydrol (GREEN, WRIGHT, *C.* **1903** I, 399). — Rothe Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 193—194°. Ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

o-Nitrobenzolazo-m-Toluidin, 2′-Nitro-2-Methyl-4-Aminoazobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_4$ = $(O_2N)^2C_6H_4.N_2^1.C_6H_3(CH_3)^2(NH_2)^4$. *B.* Aus o-Nitrobenzoldiazoniumchlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1524, Z. 14 v. o.) und m-Toluidin neben o-Nitrobenzoldiazoamino-m-Toluol (Spl. zu Bd. IV, S. 1569), von dem es durch Krystallisation aus Alkohol getrennt wird (MZ., *J. pr.* [2] **65**, 461) — Violettrothe Nadeln. Schmelzp.: 119—121°.

m-Nitrobenzolazo-m-Toluidin, 3′-Nitro-2-Methyl-4-Aminoazobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_4$ = $(O_2N)^3C_6H_4.N_2^1.C_6H_3(CH_3)^2(NH_2)^4$. *B.* Aus m-Nitrobenzoldiazoniumchlorid (Hptw Bd. IV, S. 1524, Z. 25 v. o.), m-Toluidinsalz und Natriumacetat) MZ., *J. pr.* [2] **65**, 459). — Orangefarbene Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 172°.

p-Nitrobenzolazo-m-Toluidin, 4′-Nitro-2-Methyl-4-Aminoazobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_4$ = $(NO_2)^4.C_6H_4.N_2^1.C_6H_3(CH_3)^2(NH_2)^4$. *B.* Aus p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1524, Z. 27 v. u.) und m-Toluidinsalz durch Natriumacetat; man kocht das Rohproduct mit Salzsäure, wobei das nebenher gebildete p-Nitrobenzoldiazoamino-m-Toluol (Spl. zu Bd. IV, S. 1569) zersetzt wird (MZ., *J. pr.* [2] **65**, 457). — Tiefrothe bis violettrothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 152—153°.

4,6-Bisacetamino-3-Methylazobenzol, Diacetylderivat des Benzolazo-Toluylendiamins $C_{17}H_{18}O_2N_4$ = $C_6H_5.N_2^1.C_6H_2(CH_3)^3(NH.CO.CH_3)_2^{4,6}$. *B.* Aus Benzolazo-4,6-Toluylendiamin (Hptw. Bd. IV, S. 1383) durch Acetylirung (MORGAN, *Soc.* **81**, 94). — Orangefarbene Prismen. Schmelzp.: 216—217°.

Chlor-Diamino-Benzolazotoluol $C_{13}H_{13}N_4Cl$ a) 2′,4′-Diamino-5′-Chlor-4-Methylazobenzol $(CH_3)^4C_6H_4(N:N)^1C_6H_2Cl^5(NH_2)_2^{2,4}$. *B.* Aus 4-Chlor-m-Phenylendiamin und diazotirtem p-Toluidin (P. COHN, FISCHER, *M.* **21**, 276). — Orangerothe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 172°.

b) 2,6-Diamino-5-Chlor-3-Methylazobenzol $C_6H_5.N_2^1.C_6HCl^5(CH_3)^3(NH_2)_2^{2,6}$. *B.* Aus Diazobenzol und 5-Chlor-2,4-Toluylendiamin (M., *Soc.* **81**, 96). — Bräunlich rothe Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 147°. Giebt mit conc. Schwefelsäure tief gelblichbraune Färbung, wird durch längeres Kochen mit alkoholischer Salzsäure nicht zersetzt. — Das Acetylderivat schmilzt bei 225°.

Dibenzoylderivat $C_{27}H_{21}O_2N_4Cl$ = $C_6H_5.N_2.C_6HCl(CH_3)(NH.CO.C_6H_5)_2$. Bräunlich rothe Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 236—237° (M., *Soc.* **81**, 96).

c) 4,6-Diamino-3-Chlor-2-Methylazobenzol $C_6H_5.N_2^1.C_6HCl^3(CH_3)^2(NH_2)_2^{4,6}$. *B.* Aus Diazobenzol und 2-Chlor-3,5-Toluylendiamin (M., *Soc.* **81**, 97). — Orangerothe Prismen (aus Benzol + Petroleumäther). Schmelzp.: 134°. Liefert mit conc. Schwefelsäure tief bräunlichrothe Färbung. Wird durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure nicht zersetzt.

Diacetylderivat $C_{17}H_{17}O_2N_4Cl$ = $C_6H_5.N_2.C_6HCl(CH_3)(NH.CO.CH_3)_2$. Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 251°. Leicht löslich in Benzol und Essigsäure, schwer in Alkohol (M., *Soc.* **81**, 98).

Dibenzoylderivat $C_{27}H_{21}O_2N_4Cl$ = $C_6H_5.N_2.C_6HCl(CH_3)(NH.CO.C_6H_5)_2$. Orangefarbene Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 233° (M., *Soc.* **81**, 98).

4′-Brom-4,6-Diamino-3-Methylazobenzol $C_{13}H_{13}N_4Br$ = $Br^4C_6H_4.N_2^1.C_6H_2(NH_2)_2^{4,6}(CH_3)^3$. *B.* Aus p-Brombenzoldiazoniumchlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1524, Z. 14 v. o.) und 2,4-Toluylendiamin in salzsaurer Lösung durch NH_3 (M., *Soc.* **81**, 1384). — Goldgelbe Blättchen aus Benzol, röthlichgelbe Flocken aus Aethylacetat. Schmelzp.: 179—180°. Hydrochlorid. Roth. Beständig.

Diacetylderivat $C_{17}H_{17}O_2N_4Br$ = $C_6H_4Br.N_2.C_6H_2(CH_3)(NH.C_2H_3O)_2$. Röthlichgelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 225° (M., *Soc.* **81**, 1384).

Dibenzoylderivat $C_{27}H_{21}O_2N_4Br$ = $BrC_6H_4.N:N.C_6H_2(CH_3)(NH.CO.C_6H_5)_2$. Schlecht ausgebildete Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: über 250° (M., *Soc.* **81**, 1384).

4′-Nitro-4,6-Bisdimethylamino-3-Methylazobenzol $C_{17}H_{21}O_2N_5$ = $(O_2N)^4C_6H_4.(N:N)^1.C_6H_2(CH_3)^3[N(CH_3)_2]_2^{4,6}$. *B.* Aus 2,4-Bisdimethylaminotoluol und p-Nitrodiazobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1524) (M., *Soc.* **81**, 656). — Dunkelgrüne Blättchen aus Aethylacetat. Schmelzp.: 126—127°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln sind purpurroth. Löst sich in kalter conc. Schwefelsäure mit bräunlichrother Farbe.

4-Dimethylamino-2-Methylazobenzolsulfonsäure(4′) $C_{15}H_{17}O_3N_3S$ = $[(CH_3)_2N]^4(CH_3)^2C_6H_3.(N:N)^1.C_6H_4(SO_3H)^4$. *B.* Aus diazotirter Sulfanilsäure und Dimethyl-m-Toluidin (Hptw. Bd. II, S. 477) in alkalischer Lösung (SAMUELSON, *B.* **33**, 3480). — Rothbraunes

Pulver. Erweicht bei 210° und ist bei 225° verkohlt. Schwer löslich. Sehr hygroskopisch. — Baryumsalz. Sechsseitige braune Tafeln.

*Azobenzylverbindungen (*S. 1385—1386*). ***Verbindungen** $C_{13}H_{11}O_2N_3$ (*S. 1385*). b) *Benzolazo-Phenylnitromethan, Phenylnitroformaldehyd-Phenylhydrazon $C_6H_5.CH(NO_2).N:N.C_6H_5 = C_6H_5.C(NO_2):N:NH.C_6H_5$ (*S. 1385*). *B.* Durch Eintropfen einer ätzalkalischen Isophenylnitromethan-Lösung (Spl. Bd. II, S. 55) in eine eiskalte, überschüssige Essigsäure und Natriumacetat enthaltende Lösung von Benzoldiazoniumsalz (BAMBERGER, *B.* **33**, 1787). Bei der Einwirkung von Nitromethan (Spl. Bd. I, S. 59—60) auf Diazobenzol in alkalischer Lösung, neben zahlreichen anderen Producten (B., SCHMIDT, LEVINSTEIN, *B.* **33**, 2050). Durch Nitriren von Benzaldehydphenylhydrazon (S. 480—481) (B., SCH., L.). Bei der Einwirkung nitroser Gase auf die Eisessiglösung des Benzaldehydphenylhydrazons (B., GROB, *B.* **34**, 2017). — *Darst.* Durch Einwirkung von Isoamylnitrit auf Benzaldehydphenylhydrazon. Nebenproducte der Reaction sind Benzoldiazoniumnitrat (Hptw. Bd. IV, S. 1517, Z. 12 v. u.), Dibenzaldiphenylhydrotetrazon (S. 481), Benzoësäure, eine rothe Verbindung vom Schmelzp.: 182—183°, eine gelbliche Verbindung vom Zersetzungspunkt: 102—103° und eine gelbe Verbindung vom Schmelzp.: 195—196° (B., PEMSEL, *B.* **36**, 65, 83). — Dunkelbichromatrothe monokline Rhomboëder (GRUBENMANN) aus Alkohol oder Ligroïn. Schmelzp.: 101,5—102,5°. Färbt conc. Schwefelsäure feuerroth, dann violettroth, schliesslich tief violett; auf Zusatz von wenig Wasser wird die Lösung tief grünblau. Verharzt beim Aufbewahren unter Bildung von Benzoldiazoniumnitrat, Benzoësäure, Phenol und salpetriger Säure. Konnte nicht isomerisirt werden (B., SCH., *B.* **34**, 2009). Bei der Einwirkung von Natriummethylat entsteht Tetraphenyl-Isodihydrotetrazin (S. 959) neben Benzoësäure, deren Methylester und Anilid, Formazylbenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1260) und einer bei 190° schmelzenden Base (B., G., *B.* **34**, 523).

O-Methylderivat, Benzolazo-Benzylidennitronsäuremethylester $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5.C(:NO.O.CH_3).N:N.C_6H_5$. *B.* Bei dreitägiger Einwirkung von Diazomethan auf Phenylnitroformaldehydphenylhydrazon (s. o.) in Aether (B., *B.* **36**, 90). — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 92°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Petroleumäther. Zerfällt beim Kochen mit Alkohol in Formaldehyd und ω-Benzolazo-Benzaldoxim (S. 1069).

Kern-Nitroderivate des „*Benzolazophenylnitromethans" *s.* Phenylnitroformaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon, *S. 485, und* **Nitrophenylnitroformaldehydphenylhydrazone,** *S. 486.*

3. *Azoverbindungen $C_{16}H_{18}N_2$ (*S. 1386—1388*).

3) ****2,6,3',5'-Tetramethylazobenzol, 2,5'-Azo-m-Xylol*** $(CH_3)_2C_6H_3.N:N.C_6H_3(CH_3)_2$ (*S. 1386*). **4-Aminoderivat** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1387, Z. 28 v. o.*

4) ****2,4,2',4'-Tetramethylazobenzol, 4,4'-Azo-m-Xylol*** $(CH_3)_2C_6H_3.N:N.C_6H_3(CH_3)_2$ (*S. 1386—1387*). *B.* Aus diazotirtem a-m-Xylidin (Spl. Bd. II, S. 310) durch Einwirkung ammoniakalischer Kupferoxydullösung (VORLÄNDER, MEYER, *A.* **320**, 128). — Schmelzp.: 125—126°.

***Aminoazoxylol, 2-Amino-3,5,2',4'-Tetramethylazobenzol** $C_{16}H_{19}N_3$ =

$CH_3 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_2(NH_2)(CH_3)_2$ (*S. 1386—1387*). Combination mit β-Naphtoldisulfonsäuren zu Disazofarbstoffen: Höchster Farbw., D.R.P. 22010; *Frdl.* I, 445.

***4-Azo-m-Xyloldisulfonsäure(6,6')** $C_{16}H_{18}O_6N_2S_2 = [CH_3 \cdot C_6H_2(SO_3H)(CH_3) \cdot N=]_2$ (*S. 1387*). *B.* Durch Einwirkung von Chlorkalk auf 6-Diazo-1,3-Xylolsulfonsäure(4) (Hptw. Bd. IV, S. 1539) (ZINCKE, *B.* **34**, 2854).

5) ****3,5,2',4'-Tetramethylazobenzol, 4,5'-Azo-m-Xylol*** $(CH_3)_2C_6H_3.N:N.C_6H_3(CH_3)_2$ (*S. 1387*). **2-Aminoderivat** *s. oben sub Nr. 4.*

*Derivate der Benzolazoxylole (*S. 1387—1388*). **2,4-Dimethyl-4'-Nitroazobenzol, p-Nitrobenzolazo-a,m-Xylol** $C_{14}H_{13}O_2N_3$ =

$CH_3 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (zur Constitution vgl.: BAMBERGER, *B.* **35**, 1424). *B.*

Inhaltsverzeichniss der zweiundsechzigsten Lieferung,

entsprechend Bd. IV, S. 1294—1388 des Hauptwerkes.

Berucksichtigung der Litteratur für den IV. Ergänzungsband.
Schlusstermin für die vollständige Berücksichtigung der Litteratur: 1. Juli 1903.
Eine weitere Berücksichtigung der Litteratur während des Druckes findet nicht statt.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

ERGÄNZUNGSBÄNDE

ZUR DRITTEN AUFLAGE DES

HANDBUCHS

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

F. BEILSTEIN.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT,

REDIGIRT VON

PAUL JACOBSON.

DREIUNDSECHZIGSTE LIEFERUNG

(ERGÄNZUNGSBAND IV, LIEFERUNG 17).

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.
COMMISSIONSVERLAG VON LEOPOLD VOSS IN HAMBURG.
1906.

Verzeichniss der vorkommenden Abkürzungen.

1. Abkürzungen der Litteratur-Quellen.

A. = LIEBIG's Annalen der Chemie.
A. ch. = Annales de chimie et de physique.
Am. = American chemical Journal.
Am. Soc. = Journal of the american chem. Society.
A. Pth. = Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie.
Ar. = Archiv der Pharmacie.
B. = Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
B. Ph. P. = Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie.
Bl. = Bulletin de la société chimique de Paris.
C. = Chemisches Centralblatt.
C. r. = Comptes rendus de l'Académie des sciences.
Ch. I. = Chemische Industrie.
Ch. Z. = Chemiker Zeitung.
Chem. N. = Chemical News.
D. = DINGLER's polytechnisches Journal.
D.R.P. = Patentschrift des Deutschen Reiches.
El. Ch. Z. = Elektrochemische Zeitschrift.
Fr. = (FRESENIUS') Zeitschrift für analytische Chemie.
Frdl. = FRIEDLAENDER's Fortschritte der Theerfarbenfabrikation (Berlin, Springer).
G. = Gazzetta chimica italiana.
H. = (HOPPE-SEYLER's) Zeitschrift für physiologische Chemie.
J. = Jahresbericht der Chemie.
J. pr. = Journal für praktische Chemie.
J. Th. = Jahresbericht der Thierchemie.
L. V. St. = Landwirthschaftliche Versuchsstationen.
M. = Monatshefte für Chemie.
P. C. H. = Pharmaceutische Centralhalle.
P. Ch. S. = Proceedings of the chemical Society.
Ph. Ch. = Zeitschrift für physikalische Chemie.
R. = Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
R. A. L. = Atti della reale Accademia dei Lincei (Rendiconti).
Soc. = Journal of the chemical society of London.
W. = WIEDEMANN's Annalen der Physik.
Z. = Zeitschrift für Chemie.
Z. a. Ch. = Zeitschrift für anorganische Chemie.
Z. Ang. = Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. B. = Zeitschrift für Biologie.
Z. El. Ch. = Zeitschrift für Elektrochemie.
Z. Kr. = Zeitschrift für Krystallographie.
Ж. = Journal der russischen chemischen Gesellschaft.

2. Fernere Abkürzungen.

a. = unsymmetrisch.
B. = Bildung.
conc. = concentrirt.
corr. = corrigirt.
D. = Dichte.
D^{16} = Dichte bei 16°.
D^{16}_{4} = Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser v. 4°.
Darst. = Darstellung.
Hptw. = Hauptwerk (3. Aufl. v. BEILSTEIN's Handb. der organ. Chemie).
i. D. = im Dampf.
K = Elektrolytische Dissociationsconstante.
Kp = Siedepunkt.
Kp_{740} = Siedepunkt unter einem Drucke von 740 mm.
n (in Verbindung mit Namen) = normal.
n (in Verbindung mit Zahlen) = Brechungscoëfficient.
%$_0$ = Procent.
%$_0$*ig* = procentig.
rac. = racemisch.
s. = symmetrisch.
s. o. = siehe oben.
s. u. = siehe unten.
Schmelzp. = Schmelzpunkt.
Spl. = Supplement (Ergänzungsband).
V. = Vorkommen.
v. = benachbart.
verd. = verdünnt.
m = meta.
o = ortho.
p = para.

Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk

(BEILSTEIN's Handbuch der organischen Chemie. III. Auflage.)

1. Ein „*Stern*" * vor dem Namen der Verbindung (im Ergänzungsband) bedeutet, dass die Verbindung schon im Hauptwerk an der entsprechenden Stelle beschrieben ist.

2. Die in *Klammern gesetzten, cursiv gedruckten Zahlen* hinter den mit * bezeichneten Verbindungen im Ergänzungsbande geben die Seite an, auf welcher die gleiche Verbindung im entsprechenden Bande des Hauptwerks zu finden ist.

3. Findet man im Texte eine *geschweifte Klammer:* {..}, so bedeutet dies, dass die an die Klammer sich unmittelbar anschliessenden Angaben nur Ergänzungen zu denjenigen Sätzen des Hauptwerkes sind, welche durch die innerhalb der Klammer aufgeführten Stichworte bezeichnet sind.

4. In den *Seitenüberschriften* findet man in fetter Cursivschrift innerhalb geschweifter Klammern diejenigen Seiten des Hauptwerkes angegeben, zu welchen die auf der betreffenden Seite des Ergänzungsbandes befindlichen Ergänzungen gehören.

5. *Berichtigungen zum Hauptwerk* sind in Cursiv-Schrift gesetzt.

Aus 2,4-Dimethylchinol (Spl. Bd. III, S. 253) oder aus dessen Imid durch Einwirkung von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 656) (BA., BRADY, *B.* 33, 3656; BA., *B.* 35, 3891). — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 126,5—127°.

3,4-Dimethyl-4'-Nitroazobenzol $C_{14}H_{13}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 3,4-Dimethylchinol und p-Nitrophenylhydrazin (S. 422) (BA., BLANGEY, *B.* 36, 1626). Aus 4-Amino-1,2-Xylol (Spl. Bd. II, S. 308) und p-Nitrosonitrobenzol (BA., BL.). — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 135,5° (corr.).

2,4-Dinitro-2',4'-Dimethylazobenzol, o,p-Dinitrobenzolazo-a-m-Xylol $C_{14}H_{12}O_4N_4 = (O_2N)_2^{2.4}C_6H_3.N_2^{(1)}.C_6H_3(CH_3)_2^{(2.4)}$. *B.* Aus o,p-Dinitrophenyl-a-m-Xylylhydrazin (S. 544) durch Chromsäure in kaltem Eisessig (WILLGERODT, KLEIN, *J. pr.* [2] 60, 112). — Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp.: 204°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig, Chloroform und Benzol.

s-Trinitrobenzolazo-a-m-Xylol $C_{14}H_{11}O_6N_5 = (O_2N)_3^{2.4.6}C_6H_2.N_2^{(1)}.C_6H_3(CH_3)_2^{(2.4)}$. *B.* Aus Pikryl-a-m-Xylylhydrazin (S. 554) durch Chromsäure in kaltem Eisessig (W., K., *J. pr.* [2] 60, 108). — Röthliche, glänzende Blätter. Schmelzp.: 215—216°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Mitteln.

2,3-Dimethyl-4-Aminoazobenzol *s.* **Benzol-6-Azo-1,2,3-Xylidin,** *Hptw. Bd. IV, S. 1386.*

4'-Nitro-4-Amino-3,5-Dimethylazobenzol, p-Nitrobenzolazo-v-m-Xylidin $C_{14}H_{14}O_2N_4 = (NO_2)^4C_6H_4(N:N)^1C_6H_2(CH_3)_2^{3.5}(NH_2)^4$. *B.* Entsteht in Form seines salzsauren Salzes (s. u.) durch Kuppelung von v-m-Xylidinchlorhydrat (Hptw. Bd. II, S. 542) mit p-Nitrodiazobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1524) und Natriumacetat (FRIEDLÄNDER, BRAND, *M.* 19, 641). — Dunkelrothe Nädelchen. Schmelzp.: 174—177°. Lösung in conc. Schwefelsäure gelbstichigroth. — Hydrochlorid. Dunkelrothe krystallinische Flocken.

***Diamino-Benzolazoxylol** $C_{14}H_{16}N_4$ (*S. 1388, Z. 11—15 v. o.*). b) 4,6-Diamino-2,3-Dimethylazobenzol $C_6H_5.N:N \cdot C_6H(NH_2)_2(CH_3)_2$. *B.* Man versetzt 3,5-Diaminoxylol(1,2) (S. 417), in Wasser gelöst, mit Natriumacetat und fügt bei 0° eine diazotirte Lösung von Anilin hinzu (NOELTING, THESMAR, *B.* 35, 645). — Scharlachrothe Nadeln. Schmelzp.: 127°. Schwer löslich in Wasser, sonst leicht löslich. Färbt tannirte Baumwolle und Seide hellgelb.

c) 4,6-Diamino-2,5-Dimethylazobenzol $C_6H_5.N:N \cdot C_6H(NH_2)_2(CH_3)_2$. Orangefarbene Nadeln vom Schmelzp.: 90—91° (N., TH., *B.* 35, 647). Färbt tannirte Baumwolle orange, Seide citronengelb.

d) 2,6-Diamino-3,4-Dimethylazobenzol $C_6H_5.N:N \cdot C_6H(NH_2)_2(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben 4,6-Diamino-2,3-Dimethylazobenzol (s. o.) bei der Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf 3,5-Diaminoxylol(1,2) in essigsaurer Lösung (N., TH., *B.* 35, 645). — Hellrothe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 171—172°. Schwer löslich in Säuren. Besitzt äusserst schwache Farbkraft.

e) 2,4-Diamino-3,5-Dimethylazobenzol $C_6H_5.N:N \cdot C_6H(NH_2)_2(CH_3)_2$. *B.* Aus Diazobenzol und 2,4-Diamino-m-Xylol (S. 413) in essigsaurer Lösung (N., TH., *B.* 35, 647). — Scharlachrothe Nadeln vom Schmelzp.: 97,5—98°. Färbt tannirte Baumwolle braunorange, Seide braungelb.

Von MORGAN, *Soc.* 81, 94, wurde durch Kuppelung von Diazobenzol und 2,4-Diamino-m-Xylol eine Verbindung vom Schmelzp.: 208—209° erhalten, deren Diacetylderivat $C_{18}H_{20}O_2N_4$ orangefarbene, oberhalb 260° schmelzende Platten bildet.

NH_2 CH_3

f) 2,6-Diamino-3,5-Dimethylazobenzol $C_6H_5.N:N\cdot$⬡. *B.* Aus Di-

NH_2 CH_3

azobenzol und 4,6-Diaminoxylol(1,3) (S. 414) (M., *Soc.* **81**, 94; N., Th., *B.* **35**, 646). — Dunkelrothe rhombische Platten. Schmelzp.: 182–183° (M.). Schwer löslich in Alkohol und Säuren. Wird durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure nicht zersetzt. Besitzt keinen Farbstoffcharakter. Giebt mit conc. Schwefelsäure dunkelorangerothe Färbung.

Diacetylderivat $C_{18}H_{20}O_2N_4 = C_6H_5.N_2.C_6H(CH_3)_2(NH.CO.CH_3)_2$. *B.* Aus der Base (s. o.) durch Acetanhydrid (M., *Soc.* **81**, 95). — Bräunlichrothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: über 260°.

g) 4,4'-Diamino-2,5-Dimethylazobenzol, p-Aminobenzolazo-p-Xylidin

CH_3

$H_2N\cdot$⬡$\cdot N:N\cdot$⬡$\cdot NH_2$. *B.* Durch Combination von p-Nitrodiazobenzol

CH_3

(Hptw. Bd. IV, S. 1524) mit p-Xylidin (Spl. Bd. II, S. 815) und Reduction des Products mit Schwefelalkalien (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 72392; *Frdl.* **III**, 734). — Bronceglänzende Blättchen. Schmelzp.: 160–162°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol und Benzol. Verwendung der tetrazotirten Verbindung als Componente für Azofarbstoffe: A.-G. f. A., D.R.P. 72392; *Frdl.* **III**, 784; D.R.P. 83216; *Frdl.* **IV**, 985.

5'-Chlor-2',4'-Diamino-2,4-Dimethylazobenzol, m-Xylolazo-4-Chlor-m-phenylendiamin $C_{14}H_{15}N_4Cl$ =

CH_3 NH_2

$CH_3\cdot$⬡$\cdot N:N\cdot$⬡NH_2. *B.* Man combinirt eine

Cl

mit Natriumacetat versetzte Lösung von 4-Chlor-m-Phenylendiamin (S. 369) in verdünnter Salzsäure mit diazotirtem a-m-Xylidin (Spl. Bd. II, S. 310) (P. Cohn, Fischer, *M.* **21**, 275). — Rothgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 150°.

S. 1388, Z. 17 v. o. statt: „944“ lies: „994“.

2,6-Diamino-3,5,4'-Trimethylazobenzol $C_{15}H_{18}N_4$ =

NH_2 CH_3

$CH_3\cdot$⬡$\cdot N:N\cdot$⬡. *B.* Aus p-Diazotoluol (Hptw. Bd. IV, S. 1530) und

NH_2 CH_3

4,6-Diaminoxylol(1,3) (Morgan, *Soc.* **81**, 95). — Dunkelrothe rhombische Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 165–166°.

11) ***1¹-Benzolazo-Aethylbenzol*** $C_6H_5.N:N.CH(CH_3).C_6H_5$. **p-Nitrobenzolazo-Methylphenylnitromethan** $C_{14}H_{12}O_4N_4 = NO_2.C_6H_4.N:N.C(NO_2)(CH_3)(C_6H_5)$. Orangegelbe Rosetten (aus Chloroform + Petroleumäther). Schmelzp.: 118,5–119° (abhängig von der Art des Erhitzens). Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, Aether und Ligroïn (Bamberger, Seligmann, *B.* **36**, 708).

4. *Azoverbindungen $C_{18}H_{22}N_2$ (*S. 1388–1389*).

2) ***2,4,5,2',4',5'-Hexamethylazobenzol, Azopseudocumol***

CH_3 CH_3

$CH_3\cdot$⬡$\cdot N:N\cdot$⬡$\cdot CH_3$ (*S. 1388*). *B.* Aus Diazopseudocumol (Hptw. Bd. IV,

CH_3 CH_3

S. 1583) durch ammoniakalische Kupferoxydullösung (Vorländer, Meyer, *A.* **320**, 128). Aus Pseudocumoldiazoniumsalzen durch Cuprohaloide; Ausbeute: 60–70% (Hantzsch, Blagden, *B.* 33, 2554). — Ziegelrothe Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 171–172°.

3) ***2,4,6,2',4',6'-Hexamethylazobenzol, Azomesitylen*** $(CH_3)_3C_6H_2.N_2.C_6H_2(CH_3)_3$ (*S. 1388–1389*). *B.* Aus Diazomesitylen (Hptw. Bd. IV, S. 1534) durch ammoniakalische Kupferoxydullösung (Vorländer, Meyer, *A.* **320**, 129).

B. *Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} (*S. 1389*).

I. *Derivate des Styrols (*S. 1389*).

1¹-p-Brombenzolazo-Styrol $C_{14}H_{11}N_2Br = C_6H_4Br.N:N.C\!<\!{}^{CH_2}_{C_6H_5}$. *B.* Aus Acetophenon-p-Bromphenylhydrazon, in Petroleumäther suspendirt, durch Einwirkung von atmosphärischem Sauerstoff (Freer, *Am.* **21**, 86). — Canariengelbe Prismen. Schmelzp.: 48°. Sehr unbeständig. Explodirt nach einiger Zeit. — Giebt ein Perbromid vom Schmelzpunkt: 106°.

C. *Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-12} (*S. 1389–1402*).

I. *Azonaphtalin $C_{20}H_{14}N_2 = C_{10}H_7.N:N.C_{10}H_7$ (*S. 1389–1402*).

1) *α,α-*Azonaphtalin* (*S. 1389*). *B.* Bei der Einwirkung von Cupronatriumthiosulfat auf α-Naphtalindiazoniumchlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1540, Z. 10 v. o.) (Börnstein, *B.* **34**, 3968). Aus α-Naphtalindiazoniumsalzen durch SO_2 (Lange, D.R.P. 78225; *Frdl.* **IV**, 1016). — Schmelzpunkt: 186°.

3) β,β-*Azonaphtalin* (*S. 1389–1390*). *B.* Aus β-Naphtalindiazoniumsalzen (Hptw. Bd. IV, S. 1540) durch SO_2 (Lange, D.R.P. 78225; *Frdl.* **IV**, 1016). — Schmelzp.: 203°.

***Aminoazonaphtalin** $C_{20}H_{15}N_3 = C_{10}H_7.N_2.C_{10}H_6.NH_2$ (*S. 1390*). a) *α-Naphtalinazo-4-α-Naphtylamin (*S. 1390*). *B.* Durch 3–4-stdg. Kochen von 2,4-Dinitrophenylmethylnitrosamin mit α-Naphtylamin in Alkohol, neben 2,4-Dinitromethylanilin (Bamberger, J. Müller, *B.* **33**, 112).

S. 1390, Z. 22 v. o. statt: „H. Schultz“ lies: „G. Schultz“.

Aminoazonaphtalinsulfonsäuren. Ueber Bildung durch Combination von Diazonaphtalinsulfonsäuren (Hptw. Bd. IV, S. 1541–1542) mit α-Naphtylamin, sowie über die Diazotirung und Combination mit Naphtolsulfonsäuren zu blauschwarzen Disazofarbstoffen (z. B. Naphtolschwarz): Cassella & Co., D.R.P. 39029; *Frdl.* I, 450.

Aminoazonaphtalindisulfonsäure $C_{20}H_{15}O_6N_3S_2 = C_{10}H_6(SO_3H)N:N.C_{10}H_5(NH_2)(SO_3H)$. *B.* Durch Einwirkung von 1 Mol. verdünnter Säure auf ein Gemisch von 1 Mol. $NaNO_2$ und 2 Mol. 1,4-Naphtylaminsulfonsäure (Wichelhaus, Kroen, D.R.P. 42382, *Frdl.* I, 443). — Natriumsalz. Roth.

Isomere Aminoazonaphtalindisulfonsäure *s. Hptw. Bd. IV, S. 1542, Z. 15–18 v. o.*

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1391, Z. 6–3 v. u. als ***2,4-Dinitrosobenzolazonaphtalin*** *aufgeführten Verbindungen sind als* **Naphtyl-Pseudoazimino-p-Nitrobenzol** $C_{16}H_{10}O_2N_4$ $= C_{10}H_7.N\!<\!{}^{N\cdot}_{N\cdot}\!\!>\!C_6H_3.NO_2$ *zu betrachten.* Vgl. Willgerodt, *J. pr.* [2] **55**, 391.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1392, Z. 3–7 v. o. als ***Nitrosonitrobenzolazonaphtalin*** *aufgeführten Verbindungen sind als* **Naphtyl-Aznitroso-p-Nitrobenzol** $C_{16}H_{10}O_3N_4 = C_{10}H_7.N\!<\!{}^{N}_{NO}\!\!>\!C_6H_4.NO_2$ *zu betrachten.* Vgl. W., *J. pr.* [2] **55**, 394.

S. 1392, Z. 7 v. o. statt: „215°“ lies: „225°“.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1392, Z. 8–13 v. o. als *Dinitrosonitrobenzolazonaphtalin *aufgeführten Verbindungen sind als* **Naphtyl-Pseudoazimino-Dinitrobenzol** $C_{16}H_9O_4N_5 = C_{10}H_7.N\!<\!{}^{N}_{N}\!\!>\!C_6H_2(NO_2)_2$ *zu betrachten.* Vgl. W., *J. pr.* [2] **55**, 392.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1392, Z. 19–24 v. o. als *Nitrosodinitrobenzolazonaphtalin *aufgeführten Verbindungen sind als* **Naphtyl-Aznitroso-Dinitrobenzol** $C_{16}H_9O_5N_5 = C_{10}H_7.N\!<\!{}^{N}_{NO}\!\!>\!C_6H_3(NO_2)_2$ *zu betrachten.* Vgl. W., *J. pr.* [2] **55**, 394.

***Amino-Benzolazonaphtalin** $C_{16}H_{13}N_3$ (*S. 1392–1394*). a) *Benzolazo-α-Naphtylamin $C_6H_5.N:N.C_{10}H_6.NH_2$ (*S. 1392*). **N-Alkyl- und N-Arylderivate** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1396–1398 und Spl. Bd. IV, S 1028.*

b) *Benzolazo-β-Naphtylamin $C_6H_5.N:N.C_{10}H_6.NH_2$ (*S. 1392–1394*). Durch

Oxydation der sulfurirten Azofarbstoffe des β-Naphtylamins und seiner Derivate entstehen sulfurirte Triazole (OEHLER, D.R.P 107498; *C.* **1900** I, 888).

N-Alkyl- und N-Arylderivate *s. Hptw. Bd. IV, S. 1396—1398 und Spl. dazu.*

***Benzolazo-β-Aethylnaphtylamin** (*S. 1393*). *Der Artikel ist hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1396, Z. 3 v. u. und Berichtigung im Spl. dazu.*

N-Carboxäthyldorivat (Aethylurethan) des Benzolazo-β-Naphtylamins $C_{19}H_{17}O_2N_3 = C_2H_5.O_2C.NH.C_{10}H_6.N:N.C_6H_5 = C_2H_5.O_2C.N:C_{10}H_6:N.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von Benzolazo-β-Naphtylamin mit Chlorkohlensäureester in Benzol bei Gegenwart von Pyridin (BUSCH, HARTMANN, *B.* **32**, 2972). — Orangerothe Nadelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich. Nicht basisch. Wird von kalter alkoholischer Kalilauge in N-Phenyl-Naphtoketodihydrotriazin umgewandelt.

***Diphenyldihydro-β-Naphtotriazin** $C_{23}H_{17}N_3 = C_{10}H_6 < \genfrac{}{}{0pt}{}{N.CH.C_6H_5}{N.N.C_6H_5}$ (*S. 1394*). *B.* Durch Erbitzen von Benzolazo-β-Naphtylamin und Benzaldehydcyanhydrin mit Chloroform auf 130—140° (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3351). — Schmelzp.: 198°.

Benzolazo-β-Naphtylauramin $C_{33}H_{31}N_5 = C_6H_5.N:N.C_{10}H_6.N:C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch 14-stdg. Erwärmen von 1 Thl. Benzolazo β-Naphtylleukauramin (s. u.) mit 1,5 Thln. Alkohol (MÖHLAU, GRÄBERT, *B.* **34**, 3385). — Scharlachrothe rhombische Krystalle mit bläulichem Oberflächenschimmer (aus Essigester + Methylalkohol). Schmelzp.: 179° bis 180°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol und Aceton, sehr wenig in Aether. Lösung in Eisessig blaustichig roth, in conc. Schwefelsäure bei dünner Schicht grauschwarz, bei dicker Schicht violettroth, in verdünnten Mineralsäuren orangegelb. Wird beim Erhitzen mit 5%iger Schwefelsäure in Benzolazo-β-Naphtylamin und p,p'-Tetramethyldiaminobenzophenon gespalten. Wird von Natriumamalgam + Alkohol zur Leukoverbindung reducirt.

p-Chlorbenzolazo-α-Naphtylamin $C_{16}H_{12}N_3Cl = C_6H_4Cl.N:N.C_{10}H_6.NH_2$. Braune Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 187,5—188° (BAMBERGER, GROB, *B.* **35**, 78 Anm.). — **Hydrochlorid.** Violettrothe Nadeln.

***p-Aminobenzolazo-α-Naphtylamin** $C_{16}H_{14}N_4 = H_2N.C_6H_4.N:N.C_{10}H_6.NH_2$ (*S. 1396, Z. 22 v. o.*). Verschmelzen mit p-Phenylendiamin zu einem Indulinfarbstoff: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 83101, *Frdl.* **IV**, 446. Verwendung zur Darstellung von Disazofarbstoffen: A.-G. f. A.-F., D.R.P. 72394, 75099, 80421; *Frdl* **III**, 735, 736; **IV**, 986; DAHL & Co., D.R.P. 65834, 67258; *Frdl.* **III**, 736, 737; LEVINSTEIN Limited, D.R.P. 122457; *C.* **1901** II, 327; BAYER & Co., D.R.P. 84289; *Frdl.* **IV**, 694.

S. 1396, Z. 1 v. u. füge hinzu: „Schmelzp.: 106° (O. Fischer, B. **26**, *193)".*

p-Nitrobenzolazo-Aethyl-β-naphtylamin $C_{18}H_{16}O_2N_4 = NO_2.C_6H_4.N:N.C_{10}H_6.NH.C_2H_5$. *B.* Aus Aethyl-β-Naphtylamin in Eisessiglösung und diazotirtem p-Nitroanilin bei Gegenwart von Natriumacetat (MORGAN, *Soc.* **77**, 1215). — Grüne Nadeln (aus Alkohol oder Essigester). Schmelzp.: 162—163°.

Benzolazo-Naphtylleukauramin $C_{33}H_{33}N_5 = C_6H_5.N:N.C_{10}H_6.NH.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. a) α-Naphtylderivat. *B.* Durch 5-stdg. Kochen äquimolekularer Mengen von Benzolazo-α-Naphtylamin (Hptw. Bd. IV, S. 1392) und p,p'-Tetramethyldiaminobenzhydrol in Alkohol (MÖ., HEINZE, *B.* **34**, 884). — Gelbbraune Prismen (aus Chloroform oder Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 234—235°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Chloroform und warmem Benzol. Die tief violette Lösung in verdünnter Salzsäure scheidet salzsaures Benzolazo-α-Naphtylamin ab. Lösung in conc. Schwefelsäure blau, in Eisessig rothviolett (beim Erwärmen blau).

b) β-Naphtylderivat. *B.* Durch 12 stdg. Stehenlassen einer alkoholischen Lösung äquimolekularer Mengen von Benzolazo-β-Naphtylamin (S. 1027) und p,p'-Tetramethyldiaminobenzhydrol in Alkohol unter zeitweisem Erwärmen auf 40° (MÖ., HE., *B.* **34**, 887). — Scharlachrothe Nadeln aus Aceton. Schmelzp.: 184°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Benzol; Eisessig löst in dicker Schicht mit rother, in dünner Schicht mit grünlichblauer Farbe, die durch Erwärmen in Tiefblau übergeht. Lösungen in verdünnten Mineralsäuren gelbroth, in conc. Schwefelsäure blauviolett. Durch Kochen mit Alkohol entsteht Benzol-azo-β-Naphtylauramin (s. o.).

Benzolazo-α-Naphtylleukauramin G $C_{33}H_{33}N_5 =$

$$C_6H_5.N:N.C_{10}H_6.NH.CH\left[\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH.CH_3\right]_2$$

B. Aus Bismethylaminodimethylbenzhydrol und Benzolazo-α-Naphtylamin ((Hptw. Bd. IV, S. 1392) (GNEHM, WRIGHT, *B.* **35**, 914). — Ziegelrothe Nadeln. Schmelzp.: 193—194°. Schwer löslich in Alkohol und Aether (GN., W., *C.* **1903** I, 399).

4-p-Aminobenzolazo-1,8-Diaminonaphtalin $C_{16}H_{15}N_5$ = [Strukturformel: NH₂ NH₂ … N:N.C₆H₄.NH₂]
B. Man kuppelt diazotirtes p-Nitranilin mit 1,8-Naphtylendiamin und reducirt darauf mit Na_2S (A.-G. f. A., D.R.P. 84657; *Frdl.* IV, 1022). — Braun. Schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Benzol. — **Sulfat.** In kaltem Alkohol unlöslich.

***Verbindungen** $C_{16}H_{13}O_3N_3S$. **Benzolazonaphtylamin-Sulfonsäuren** (*S. 1398—1399*). Verwendung zur Darstellung von Disazofarbstoffen: Cassella & Co., D.R.P. 40977; *Frdl.* I, 451; Poirrier, Roussin, Rosenstiehl, D.R.P. 42992; *Frdl.* I, 452; zur Darstellung von Azinfarbstoffen: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 95189; *C.* **1898** I, 814.

2-p-Aminobenzolazo-6-Nitronaphtalinsulfonsäure(8) $C_{16}H_{12}O_5N_4S$ = [Strukturformel: SO₃H, NO₂, N:N C₆H₄.NH₂]
B. Aus 6-Nitro-2-Diazonaphtalinsulfonsäure(8) (Spl. zu Bd. IV, S. 1542) und Anilinchlorhydrat (Jacchia, *A.* **323**, 122). — Mikroskopische Krystalle (aus heissem Wasser). Etwas löslich in heissem Wasser. Färbt Wolle und Seide direct orangeroth. Wird beim Erwärmen mit stark saurer $SnCl_2$-Lösung in 2,6-Diaminonaphtalinsulfonsäure(8) und p-Phenylendiamin zerlegt.

Chlormethylat der Dimethylaminonitrobenzolazo-Naphtionsäure $C_{19}H_{20}O_5N_5SCl$ = [Strukturformel: NH₂, N:N, N(CH₃)₃Cl, NO₂, SO₃H]
B. Aus p-Amino-m-Nitrophenyltrimethylammoniumchlorid durch Diazotiren und Kuppeln mit Natriumnaphtionat (Pinnow, *J. pr.* [2] **66**, 319 Anm.). — Rothviolett färbendes Pulver. — Schmelzp.: 196—197°.

β-Naphtalinazo-o-Toluidin $C_{17}H_{15}N_3$ = [Strukturformel: N:N, CH₃, NH₂]
B. Analog dem 4'-Nitro-4-Aminoazobenzol (S. 1010) (Act. Ges. f. Anilinf., D.R.P. 131860; *C.* **1902** II, 83). — Braunrothe Kryställchen (aus Benzol). Schmelzp.: 175° (unscharf).

ar-Tetrahydro-β-naphtalinazo-β-Naphtylamin $C_{20}H_{19}N_3$ = $C_{10}H_{11}.N_2.C_{10}H_6.NH_2$. *B.* Beim Hinzufügen von Natriumacetat zu einer salzsauren Lösung von diazotirtem ar-Tetrahydro-β-Naphtylamin (Hptw. Bd. II, S. 588) und β-Naphtylamin (Smith, *Soc.* **81**, 906). — Dunkelrothe Tafeln aus Alkohol. Schmelzp.: 180°.

D. *Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} (*S. 1402—1403*).

Ueber gemischte *Azofarbstoffe aus Tetrazodiphenylsulfonsäuren und 1,3-Diketonen* in technischer Beziehung vgl.: Höchster Farbw., D.R.P. 99381; *C.* **1898** II, 1231.

Vor 1. Phenazon $C_{12}H_8N_2$ = [Strukturformel] *s. S. 1030.*

2. *Derivate des **Biphenyls** (*S. 1402—1403*).

o-Azobiphenyl $C_{24}H_{18}N_2$ = [Strukturformel: C₆H₅ C₆H₅, N₂]
B. Aus o-Hydrazobiphenyl (S. 1093) durch $FeCl_3$ in siedendem Alkohol (Friebel, Rassow, *J. pr.* [2] **63**, 464). — Purpurrothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 144,5°.

***Benzolazobiphenyl** $C_{18}H_{14}N_2$ = $C_6H_5.N:N.C_6H_4.C_6H_5$ (*S. 1402*). *B.* Neben Diphenylsulfid, bei der Einwirkung von Cupronatriumthiosulfat auf Benzoldiazoniumchlorid (Börnstein, *B.* **34**, 3969). — Gelbliche Krystallwärzchen aus Alkohol. Schmelzp.: 149,5°. Löslich in conc. Schwefelsäure mit kirschrother Farbe. Wird von Zinkstaub und Salzsäure zu Aminobiphenyl und Anilin reducirt.

Benzolazoanilinobiphenyl $C_{24}H_{19}N_3$ = $C_6H_5.N_2.C_6H_3(C_6H_5).NH.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1469—1470.*

Biphenylazo-Phenylglycin $C_{20}H_{17}O_2N_3$ = $C_6H_5.C_6H_4.N:N.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Man behandelt das aus diazotirtem Benzidin und Phenylglycin in Gegenwart von Natriumacetat entstehende Product mit Alkohol (Mai, *B.* **35**, 581).

Biphenylazo-Methylphenylglycin $C_{21}H_{19}O_2N_3$ = $C_6H_5.C_6H_4.N:N.C_6H_4.N(CH_3)(CH_2.CO_2H)$. *B.* Durch Einwirkung von diazotirtem Benzidin auf Methylphenylglycin in Gegenwart von Natriumacetat und Behandeln des Reactionsproducts mit Alkohol (M., *B.* **35**, 579).

α- und β-**Naphtalinazoanilinobiphenyl** $C_{10}H_7.N_2.C_6H_3(C_6H_5).NH.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1470.*

4,4'-Bis-p-aminobenzolazo-Biphenyl, Biphenyl-Disazoanilin $C_{24}H_{20}N_6$ = $\begin{array}{l}C_6H_4.N:N.C_6H_4.NH_2\\ C_6H_4.N:N.C_6H_4.NH_2\end{array}$. *B.* Aus diazotirtem Benzidin und Anilinchlorhydrat (Kaeśl, D.R.P. 42227, 48466; *Frdl.* I, 518, 519). Man diazotirt Benzidin, combinirt mit Monomethylanilin-ω-Sulfonsäure (erhalten aus Anilin mit Formaldehyd + schwefeliger Säure) und erhitzt das Product mit Sodalösung (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 131860; *C.* **1902** II, 83). — Verwendung für Tetrazofarbstoffe: Beyer, K., D.R.P. 43486, 44881; *Frdl.* II, 466. — Sulfonsäuren: B., K., D.R.P. 49363; *Frdl.* II, 467.

4-Aminobenzolazo-4'-Aminotoluolazo-Biphenyl $C_{25}H_{22}N_6$ = $H_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4-C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Man diazotirt Benzidin und combinirt nacheinander mit Monomethylanilin-ω-Sulfonsäure und mit Monomethyl-o-toluidin-ω-Sulfonsäure (erhalten aus Anilin bezw. o-Toluidin mit Formaldehyd + SO_2); schliesslich behandelt man den braunrothen Tetrazofarbstoff mit Natronlauge (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 131860; *C.* **1902** II, 83). — Gelbrothes Pulver (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 160° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Aether. — Hydrochlorid. Schwer löslich in Wasser.

Biphenyldisulfonsäure(2,2')-Disazonaphtionsäure $C_{32}H_{24}O_{12}N_6S_4$ = $[-C_6H_3(SO_3H).N:N.C_{10}H_5(NH_2)(SO_3H)]_2$. *B.* Aus Naphtionsäure und 4,4'-Tetrazobiphenyldisulfonsäure(2,2') (Hptw. Bd. IV, S. 1543) (Elbs, Wohlfahrt, *J. pr.* [2] **66**, 578). — $Na_4.C_{32}H_{20}O_{12}N_6S_4$. Rother krystallinischer Niederschlag.

*__Phenazon__ $C_{12}H_8N_2$ = $C_6H_4\begin{array}{c}-N:N-\\ \hline\end{array}C_6H_4$ (*S. 1403*). *Darst.* Aus 2,2'-Dinitrobiphenyl durch elektrolytische Reduction mit 95 % Ausbeute; Reinigung durch das Hydrochlorid (Wohlfahrt, *J. pr.* [2] **65**, 296). — Monokline Prismen (Fock, *Z. Kr.* **32**, 253). Kryoskopisches Verhalten: Padoa, *R. A. L.* [5] **12** I, 395. Durch Alkylhaloïde geht nur ein Stickstoffatom in den fünfwerthigen Zustand über.

Methylphenazoniumsalze $C_{12}H_8N_2.CH_3.Ac$ (W., *J. pr.* [2] **65**, 297). — Chloroplatinat $(C_{13}H_{11}N_2)_2PtCl_6$. *B.* Aus dem Methylsulfat (s. u.) durch H_2PtCl_6. Blättchen. — Jodid $C_{13}H_{11}N_2.J$. *B.* Aus dem Methylsulfat (s. u.) durch KJ. Dunkelrothe Krystallblätter (aus Wasser oder Eisessig). Zersetzt sich über 100° und schmilzt bei 185—187°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt ein Perbromid. — Methylsulfat $C_{14}H_{14}O_4N_2S$ = $C_{12}H_8N_2(CH_3).O.SO_3.CH_3$. *B.* Aus Phenazon (s. o.) und Dimethylsulfat bei 100°. Gelbe, sehr hygroskopische Nadeln.

Aethylphenazoniumjodid $C_{14}H_{13}N_2J$. *B.* Aus Phenazon (s. o.) und siedendem C_2H_5J (W., *J. pr.* [2] **65**, 298). — Rothe Krystalle. Schmelzp.: 185—187°. Ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

3. Derivate des Diphenylmethans.

Diphenyl-Benzolazo-Nitromethan $C_{19}H_{15}O_2N_3$ = $(C_6H_5)_2C(NO_2).N:N.C_6H_5$. *B.* Bei der Einwirkung alkalischer Diazobenzollösung auf Isonitromethannatrium, neben zahlreichen anderen Verbindungen (Bamberger, Schmidt, Levinstein, *B.* **33**, 2055). Aus Diazobenzol und Diphenylnitromethan (B., S., L.). — Goldgelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 151—151.5°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Aceton, unlöslich in Aetzkali.

Azodiphenylmethan $C_{13}H_{10}N_2$ = $C_6H_4<\begin{array}{c}N:N\\ CH_2\end{array}>C_6H_4$. *B.* Durch möglichst rasches Erhitzen von Benzolazo-o-Benzylalkohol (S. 1051) über 180° unter vermindertem oder unter normalem Druck, neben N-Phenylindazol (Freundler, *C. r.* **136**, 1137). In geringer Menge durch Erhitzen von Benzolazo-o-Benzylalkohol mit conc. Schwefelsäure (Fr.). — Gelbe Prismen. Schmelzp.: 76°. Löslich in kaltem Petroleumäther, unlöslich in verdünnter Salzsäure. Geruch ziemlich angenehm, etwas an den des Azobenzols erinnernd. Liefert bei der Oxydation mittels CrO_3 einen in rothen Tafeln krystallisirenden Körper, vermuthlich das korrespondirende Azobenzophenon.

4. Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{14}$.

1) Derivate des ***Bitolyls.*** **Bitolyl-Disazo-Aethyl-β-naphtylamin** $C_{38}H_{36}N_6$ = $\begin{matrix} CH_3.C_6H_3.N:N.C_{10}H_6.NH(C_2H_5) \\ CH_3.C_6H_3.N:N.C_{10}H_6.NH(C_2H_5) \end{matrix}$. *B.* Durch 6–7-stdg. Kochen der Bitolyl-Bishydrazo-β-äthylnaphtylamin-N.N-Disulfonsäure (S. 1039) mit Alkohol (Seyewetz, Blanc, *C. r.* **133**, 40). — Rothes Pulver. Zersetzt sich bei 150° ohne zu schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser und verdünnten Säuren, ziemlich löslich in Alkohol, sehr wenig in heissem Wasser, leicht in Aceton und Eisessig. Löst sich in conc. Säuren mit violetter bis blauer Farbe.

Bitolyldisulfonsäure-Disazo-Naphtionsäure $C_{34}H_{28}O_{12}N_6S_4$ = $[-C_6H_2(CH_3)(SO_3H).N:N.C_{10}H_5(NH_2)(SO_3H)]_2$. *B.* Aus naphtionsaurem Natrium und Tetrazo-m,m'-Bitolyldisulfonsäure (Hptw. Bd IV, S. 1543, Z. 3 v. u.) (Elbs, Wohlfahrt, *J. pr.* [2] **66**, 567). — Blaue Fällung (aus dem Natriumsalz durch viel Säure). — Natriumsalz. Rother krystallinischer Niederschlag. — $Ba_2.C_{34}H_{24}O_{12}N_6S_4$. Schwarzrothes Pulver.

2) Derivate des ***Bibenzyls.*** **p-Azobibenzyldisulfonsäure** $C_{14}H_{12}O_6N_2S_2$ =

```
        CH2——CH2
HO3S·⟨ring⟩  ⟨ring⟩·SO3H
        N      N
```

B. Aus Dinitrobibenzyldisulfonsäure durch elektrolytische Reduction in alkalischer Lösung (Elbs, Kremann, *Z. El. Ch.* **9**, 417). — $Na_2.C_{14}H_{10}O_6N_2S_2$. Ziegelrothes krystallinisches Pulver. Ziemlich löslich in Wasser.

5. Derivat des Diäthylbiphenyls $C_{16}H_{18}$.

Diäthylbiphenyl-Disazo-Naphtionsäure $C_{36}H_{32}O_6N_6S_2$ = $[-C_6H_3(C_2H_5).N:N.C_{10}H_5(NH_2)(SO_3H)]_2$. *B.* Aus diazotirtem Diaminodiäthylbiphenyl und Naphtionsäure (Schultz, Flachsländer, *J. pr.* [2] **66**, 171). — $Na_2.C_{36}H_{30}O_6N_6S_2$. Grünlichschimmernde Blättchen aus Wasser. Ist in Wasser weniger löslich und weniger farbkräftig als der entsprechende methylhaltige Farbstoff (Benzopurpurin-4B), aber licht- und säureechter.

Dα. Derivat eines Kohlenwasserstoffes C_nH_{2n-16}.

Azostilbendisulfonsäure $C_{14}H_{10}O_6N_2S_2$ =

```
        CH==CH
HO3S·⟨ring⟩  ⟨ring⟩·SO3H
        N     N
```

B. Durch Reduction der Dinitrosostilbendisulfonsäure mit Eisenoxydul in alkalischer Lösung (Farbw. Mühlheim, D.R.P. 96929; *C.* **1898** II, 320). Aus Sonnengelb (vgl. Spl. Bd. II, S. 80, Z. 10 v. o.) oder aus p-Dinitrostilbendisulfonsäure durch elektrolytische Reduction in alkalischer Lösung (Elbs, Kremann, *Z. El. Ch.* **9**, 416). — $Na_2.C_{14}H_8O_6N_2S_2$. Rothbraunes Krystallpulver mit grünlichem Metallglanz. Ziemlich schwer löslich. Ziemlich leicht löslich in Wasser mit tiefer Orangefärbung. Krystallisirt aus heissem verdünnten Alkohol. Färbt ungebeizte Baumwolle rothorange an und löst sich in conc. Schwefelsäure mit rein grünstichigblauer Farbe. — $Ba.C_{14}H_8O_6N_2S_2$. Dunkelrothes krystallinisches Pulver. Schwer löslich in Wasser.

E. *Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-18} u. s. w. (*S. 1404*).

2. *Derivate des Triphenylmethans (*S. 1404*).

***Benzolazotriphenylmethan** $C_{25}H_{20}N_2$ = $C_6H_5.N:N.C(C_6H_5)_3$ (*S. 1404, Z. 5 v. o.*). *B.* Scheint auch bei längerer Einwirkung von Phenylhydrazin auf eine Lösung von Triphenylcarbinol (Spl. Bd. II, S. 663) in kaltem Eisessig zu entstehen (Baeyer, Villiger, *B.* **35**, 3017). Durch Oxydation von Triphenylmethanhydrazobenzol (S. 701) in ätherischer Lösung mittels gasförmiger salpetriger Säure (Gomberg, Berger, *B.* **36**, 1089). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol, Aether oder Benzol). Schmelzp.: 113–114°. Liefert beim Erhitzen auf 110° Tetraphenylmethan (Spl. Bd. II, S. 132).

3. Derivat des Tetraphenylmethans.

Tetraphenylmethanazodimethylanilin $C_{33}H_{29}N_3$ = $(C_6H_5)_3C.C_6H_4.N:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Aus diazotirtem Amino-Tetraphenylmethan und Dimethylanilin in Eisessig (Ullmann, Münzhuber, *B.* **36**, 408). — Rothe Nadeln (aus verdünnter Essigsäure).

Schmelzpunkt: 258° (corr.). Leicht löslich in Benzol mit gelber Farbe, in conc. Schwefelsäure mit orangerother Farbe, sehr wenig in heissem Alkohol mit orangegelber, durch HCl blauroth werdender Farbe.

F. *Azoderivate der Phenole $C_nH_{2n-6}O$ (*S. 1404—1426*).

Allgemeines über Oxyazokörper *s. S. 1005—1006 und S. 1033.*

I. *Azophenol $C_{12}H_{10}O_2N_2 = HO.C_6H_4.N:N.C_6H_4.OH$ (*S. 1404—1419*).

1) ****o-Azophenol*** (*S. 1404—1405*). ***Dimethyläther, o-Azoanisol** $C_{14}H_{14}O_2N_2 = CH_3.O.C_6H_4.N_2.C_6H_4.O.CH_3$ (*S. 1405*). *B.* Durch Reduction von o-Nitroanisol (Spl. Bd. II, S. 376) mit Natriumamalgam und Methylalkohol (STARKE, *J. pr.* [2] **59**, 207). Aus diazotirtem o-Anisidin (Spl. Bd. II, S. 385) durch ammoniakalische Kupferoxydullösung (VORLÄNDER, MEYER, *A.* **320**, 131). — *Darst.* Durch elektrolytische Reduction von o-Nitroanisol bei Gegenwart von Natriumacetat (WÜLFING, D.R.P. 100234; *C.* **1899** I, 720). — Orangerothe Prismen (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 153° (V., M.); 141° (St.). Wenig flüchtig mit Wasserdampf. Unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

2) ****m-Azophenol*** (*S. 1405*). *B.* Durch Diazotiren von m-Azoanilin (S. 1013) bei höchstens + 3° und Eingiessen in siedende verdünnte Schwefelsäure: Ausbeute: 60 % der Theorie (ELBS, KIRSCH, *J. pr.* [2] **67**, 266). — Hellbraune Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 205°. Leicht löslich in heissem Alkohol, sehr wenig in Wasser, braungelb löslich in Sodalösung. Durch Kochen mit Zinkstaub und Wasser entsteht eine sehr leicht reoxydable Hydrazoverbindung. — **Baryumsalz.** Gelb. Leicht löslich in Wasser.

Diacetylderivat $C_{16}H_{14}O_4N_2 = [CH_3.CO.O.C_6H_4.N=]_2$. *B.* Durch siedendes Acetanhydrid unter Zusatz von etwas $NaC_2H_3O_2$ (E., K., *J. pr.* [2] **67**, 267). — Gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Dibenzoylderivat $C_{26}H_{18}O_4N_2 = [C_6H_5.CO.O.C_6H_4.N=]_2$. Gelbbraune Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 129° (E., K., *J. pr.* [2] **67**, 267).

6(?)-Nitro-m-Azophenol $C_{12}H_9O_4N_3 = HO^3.C_6H_4.N_2^1.C_6H_3(OH)^3(NO_2)^6$ (?). *B.* Aus m-Azophenol und HNO_3 in kaltem Eisessig (ELBS, KIRSCH, *J. pr.* [2] **67**, 268). — Gelbbraune Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 205°. Leicht löslich in heissem Alkohol. Liefert, mit Zinkstaub und siedendem Wasser reducirt, beim Eingiessen der Lösung in rauchende Salzsäure m-Dioxyaminobenzidin. — **Natriumsalz.** Gelbbraun. Leicht löslich in Wasser.

Diacetylderivat $C_{16}H_{13}O_6N_3 = CH_3.CO.O.C_6H_4.N:N.C_6H_3(O.CO.CH_3).NO_2$. *B.* Durch Nitriren von Diacetyl-m-Azophenol (s. o.) oder Acetyliren von 6(?)-Nitro-m-Azophenol (s. o.) (E., K., *J. pr.* [2] **67**, 268). — Braungelbe Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 141°. Leicht löslich in heissem verdünnten Alkohol. Wird durch siedende Kalilauge leicht verseift.

3) ****p-Azophenol, 4,4'-Dioxyazobenzol*** (*S. 1406*). *B.* Aus diazotirtem p-Aminophenol (Spl. Bd. II, S. 397) durch ammoniakalische Kupferoxydullösung (VORLÄNDER, MEYER, *A.* **320**, 131). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol), 1 Mol. H_2O enthaltend. Schmelzp.: 204° (unter Zersetzung). Die wässerige Lösung ist neutral. — Das **Natriumsalz** ist sehr wenig hydrolysirt (FARMER, HANTZSCH, *B.* **32**, 3100).

Monomethyläther, Phenolazo-p-Anisol $C_{13}H_{12}O_2N_2 = HO.C_6H_4.N:N.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Aus diazotirtem p-Anisidin (Spl. Bd. II, S. 397) und Phenol in alkalischer Lösung (KRAUSE, *B.* **32**, 124). — Carminrothe Blättchen aus verdünnter Essigsäure; derbe Krystalle aus Benzol-Ligroïn. Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, weniger in $CHCl_3$.

***Diäthyläther, p-Azophenetol** $C_{16}H_{18}O_2N_2 = C_2H_5.O.C_6H_4.N:N.C_6H_4.O.C_2H_5$ (*S. 1406*). *B.* Bei der Oxydation von p-Phenetidin (Spl. Bd. II, S. 397), neben anderen Producten (KINZEL, *Ar.* **229**, 345). Aus diazotirtem p-Phenetidin durch ammoniakalische Kupferoxydullösung (V., M., *A.* **320**, 132). Beim Aethyliren von p-Azophenolmonoäthyläther (Hptw. Bd. IV, S. 1406) (RIEDEL, D.R.P. 45543; *Frdl.* **II**, 526). — Schmelzp.: 159° (KI.); 157—159° (V., M.). Mit gespanntem Wasserdampf flüchtig (KI.). Unzersetzt destillirbar.

Di-p-tolyläther, p-Azo-Phenyl-tolyläther $C_{26}H_{22}O_2N_2 = C_7H_7.O.C_6H_4.N:N.C_6H_4.O.C_7H_7$. *B.* Man reducirt p-Nitrophenyl-p-Tolyläther mit Zinkstaub und alkoholischer

Kalilauge zur Hydrazoverbindung und oxydirt diese durch Luftsauerstoff (Häussermann, Schmidt, *B.* **34**, 3771). — Blättchen. Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Alkohol.

Bis-p-phenoxyphenyläther des 4,4'-Dioxyazobenzols $C_{36}H_{26}O_4N_2 = C_6H_5.O.C_6H_4.O.C_6H_4.N:N.C_6H_4.O.C_6H_4.O.C_6H_5$. *B.* Man reducirt Hydrochinon-p-Nitrodiphenyläther mit Zinkstaub und alkoholischer Kalilauge zur Hydrazoverbindung und oxydirt diese durch Luftsauerstoff (Hä., Sch., *B.* **34**, 3771). — Gelbrothe Blättchen. Schmelzpunkt: 210°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol.

4) ***o,p-Azophenol, 2,4'-Dioxyazobenzol*** (*S. 1406—1407*). **2-Methoxy-4'-Oxy-Azobenzol, Phenolazo-o-Anisol** $C_{13}H_{12}O_2N_2 = HO.C_6H_4.N:N.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Aus diazotirtem o-Anisidin (Spl. Bd. II, S. 385) und Phenol in alkalischer Lösung (Krause, *B.* **32**, 125). — Braungelbe diamantglitzernde Krystalle (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 146–147°. Leicht löslich.

***2-Aethoxy-4'-Oxy-Azobenzol** $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_2H_5.O.C_6H_4.N:N.C_6H_4.OH$ (*S. 1406, Z. 3 v. u.*). Kryoskopisches Verhalten: Auwers, Mann, *B.* **33**, 1809.

*Gemischte Azoverbindungen (*S. 1407—1415*). | Oxyazoderivate .... entstehen .... 3. Beim Erwärmen von Diazoamino .... (Heumann, Oeconomides, ...|; B. Fischer, Michaelis, D.R.P. 40890; *Frdl.* I, 548).

Dynamische Untersuchungen über die Bildung von Oxyazokörpern: H. Goldschmidt, Keppeler, *B.* **33**, 893.

Ueber Verfahren zur Erzeugung von *Azofarbstoffen auf der Faser selbst* vgl.: *Frdl.* I, 543, 547—553.

Zur *Constitution* [Oxyazokörper oder Chinonhydrazone (vgl. S. 524)?] vgl.: Farmer, Hantzsch, *B.* **32**, 3089. Ihrem kryoskopischen Verhalten in p-Dibrombenzol entsprechend, sind die o-Oxyazokörper als Chinonhydrazone, die p-Oxyazokörper als Phenole zu betrachten (Auwers, *B.* **33**, 1302).

Die Paraoxyazokörper bilden luftbeständige *Chlorhydrate*, welche man besonders gut durch Einleiten von HCl-Gas in die Benzollösung erhält (vgl. Hewitt, Pope, *B.* **30**, 1624).

Bisulfitverbindungen von Azofarbstoffen (Azarine), die in Wasser löslich sind und leicht durch Abspaltung des Bisulfits wieder in die ursprünglichen Azokörper übergehen, entstehen durch Einwirkung von Natriumbisulfit auf die wässerige oder alkoholische Lösung von Azofarbstoffen (Spiegel, *B.* **18**, 1479; vgl. D.R.P. 29067, 30080, 30598; *Frdl.* I, 544, 549—554)

Wenn man Azofarbstoffe, die eine freie Hydroxylgruppe enthalten, mit *Formaldehyd* bei Gegenwart eines secundären *Amins* der Fettreihe behandelt, so tritt die Gruppe $-CH_2-N{<}^{R}_{R}$ in das Molekül des Azofarbstoffes ein, und letzterer erhält dadurch den Charakter eines basischen Farbstoffes (Bayer & Co., D.R.P. 95546); *Frdl.* **V**, 555).

Paraoxyazokörper lassen sich mit *Benzhydrolen* zu Verbindungen vom Typus $R.N:N.R'{<}^{OH}_{CH[C_6H_4.R'']_2}$ bezw. $R.NH.N:R'{<}^{O}_{CH(C_6H_4.R'')_2}$ condensiren (Möhlau, Kegel, *B.* **33**, 2859).

o-Oxyazobenzol $C_{12}H_{10}ON_2 = HO.C_6H_4.N:N.C_6H_5$. *B.* Durch Zersetzung von Nitrosobenzol, neben anderen Producten (Bamberger, *B.* **35**, 1610). Bei der Einwirkung von wässeriger Natronlauge auf Nitrosobenzol, neben viel Azoxybenzol und zahlreichen anderen Producten (B., *B.* **33**, 1950). In geringer Menge bei der Umlagerung von Azoxybenzol mit conc. Schwefelsäure (B., *B.* **33**, 3192; vgl. Lachman, *Am. Soc.* **24**, 1184). Aus Azoxybenzol durch Erhitzen in einer CO_2-Atmosphäre auf 240—250° oder durch Einwirkung des directen Sonnenlichts oder durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Rohre auf 200—205° (Knipscheer, *R.* **22**, 6). Bei der Einwirkung conc. Schwefelsäure auf die beiden isomeren o-Oxyazoxybenzole (S. 1002) (B., *B.* **35**, 1618). Bei der Kuppelung von Diazobenzol mit Phenol zu etwa 1% vom Gewicht des angewandten Anilins; man trennt es von dem als Hauptproduct gebildeten p-Oxyazobenzol (S. 1034) durch Destillation mit Wasserdämpfen, mit denen letzteres nur spurenweise flüchtig ist (B., *B.* **33**, 3188). Aus dem Methyläther (S. 1034) beim Erwärmen mit $AlCl_3$ auf 60—65° (B.). — Orangerothe, blau schimmernde Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 82,5—83°. Schwer löslich in Wasser, sonst leicht löslich. Lösung in Alkalien orangeroth. Mit Dampf ziemlich leicht flüchtig. Wird durch Erhitzen im Rohre auf 250° theilweise verharzt. Wird von Zinkstaub in Salmiaklösung zu o-Aminophenol (Spl. Bd. II, S. 385) und Anilin reducirt. Essigsäureanhydrid liefert erst bei 180—205° ein flüssiges Acetat, PCl_5 ist ohne Einwirkung auch bei 140°. Benzoylchlorid reagirt bei 180° unter Bildung von Benz-p-chloranilid(?). — $Cu(C_{12}H_9ON_2)_2$.

Tabaksbraune, grünlich schimmernde Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 225—226° (unter Zersetzung).

Methyläther des o-Oxyazobenzols $C_{13}H_{12}ON_2 = C_6H_5.N:N.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Aus Nitrosobenzol und o-Anisidin (Spl. Bd. II, S. 385), neben anderen Producten (B., *B.* **33**, 3190). — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 40—41°. Kp_{14}: 195—197°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr leicht löslich.

Aethyläther $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5.N.N C_6H_4.O.C_2H_5$. Monokline blutrothe Tafeln. Schmelzp.: 43—44° (Tietze, *C.* **1899** II, 583).

Acetylderivat $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5.N(CO.CH_3).N:C_6H_4:O$(?). *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen einer Lösung von o-Oxyazobenzol (S. 1033) in Essigsäureanhydrid auf 180—205° (Kn., *R.* **22**, 11). — Flüssig. Von orangerother Farbe. Geht bei —20° in eine glasartige Masse über.

***p-Oxyazobenzol** $C_{12}H_{10}ON_2 = C_6H_5.N:N.C_6H_4.OH$ (*S. 1407—1408*). Zur Constitution vgl.: Farmer, Hantzsch, *B.* **32**, 3092; Hewitt, *Soc.* **77**, 102; He., Aston, *Soc.* **77**, 712; Möhlau, Kegel, *B.* **33**, 2858. *B.* Aus p-Oxyphenylquecksilberchlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1709) und Benzoldiazoniumchlorid in ätzalkalischer Lösung, neben etwas Benzolazo-p-Oxyphenylquecksilberchlorid (Spl. zu Bd. IV, S. 1710) (Dimroth, *B.* **35**, 2882). Durch Erhitzen von Azoxybenzol in einer CO_2-Atmosphäre auf 240—250°, neben o-Oxyazobenzol (S. 1033) (Kn., *R.* **22**, 6). — 1 L. Wasser löst bei 25° 0,0225 g Oxyazobenzol. Dissociationsconstante: $4,9 \times 10^{-9}$ (F., *Soc.* **79**, 863). Kryoskopisches Verhalten: Auwers, Mann, *B.* **33**, 1308). Reagirt neutral. Hat eine sehr geringe Leitfähigkeit. Verhalten gegen NH_3 in Toluol: Ha., Dollfus, *B.* **35**, 239. Wird durch 1 stdg. Erhitzen im Rohre auf 250° vollständig verharzt (Kn.). Durch Bromirung in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat entsteht Benzolazo-o,o'-Dibromphenol (S. 1035) (He., As., *Soc.* **77**, 712). Bei der Nitrirung in conc. Schwefelsäure entsteht p-Nitrobenzol-p-Azophenol (Hptw. Bd. IV, S. 1410), mit verdünnter Salpetersäure dagegen Benzolazo-o-Nitrophenol (S. 1036) (He., *Soc.* **77**, 99). Beim Erhitzen mit p-Aminophenol und Schwefel entsteht zunächst eine Leukoverbindung $C_{36}H_{31}O_6N_5S_7$ (s. u.), welche in saurer Lösung mit Oxydationsmitteln tiefschwarze Niederschläge liefert und bei weiterem Erhitzen mit Schwefel in einen schwarzen Baumwollfarbstoff übergeht (Ris, *B.* **33**, 796; Geigy & Co., D.R.P. 122827, 122850; *C.* **1901** II, 383, 566). Durch Einwirkung von Chloroform + Natronlauge entsteht Benzolazosalicylaldehyd (S. 1070) (Borsche, *B.* **33**, 1325). Durch Condensation mit Tetramethyldiaminobenzhydrol (Spl. Bd. II, S. 658) entsteht Benzochinonphenylhydrazon-p,p'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan (S. 526); der Methyläther des p-Oxyazobenzols reagirt nicht mit dem Hydrol (Mö., Ke.). Verhalten zur Wollfaser: Binz, Schroeter, *B.* **35**, 4227. — Natriumsalz $NaO.C_6H_4.N:N.C_6H_5 + 8H_2O$. Gelbe Blättchen aus Wasser, durch conc. Alkali abgeschieden. Reagirt in wässeriger Lösung alkalisch, ist aber nur wenig hydrolysirt (F., Ha., *B.* **32**, 3093). — *Chlorhydrat $C_{12}H_{10}ON_2.HCl$ vgl. auch: Di., *B.* **35**, 2862.

Leukoverbindung $C_{36}H_{31}O_6N_5S_7$. *B.* Aus p-Aminophenol (Spl. Bd. II, S. 397), p-Oxyazobenzol (s. o.) und Schwefel bei 190° gemäss der Gleichung: $4C_6H_4(OH).NH_2 + 2C_6H_5.N:N.C_6H_4.OH + 7S = NH_3 + 2C_6H_5.NH_2 + C_{36}H_{31}O_6N_5S_7$ (G. & Co., D.R.P. 122850; *C.* **1901** II, 566). — Grünlichweisser Niederschlag (aus der Lösung in Salzsäure durch Natriumacetat). Bichromat oder Eisenchlorid erzeugen in der sauren Lösung einen schwarzen Niederschlag, löslich in Natronlauge. Salpetrige Säure giebt ebenfalls einen schwarzen Niederschlag. In der salzsauren Lösung erzeugt Soda eine in überschüssiger Soda lösliche Fällung. Die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft bläulichgrau. Die farblose Lösung in Schwefelnatrium oxydirt sich an der Luft nur langsam. Aus der hellgelblichen Lösung in Alkohol scheidet sich an der Luft ein dicker schwarzer Niederschlag aus. Bei der Reduction entsteht eine Verbindung $C_{36}H_{31}O_6N_5S_6$. Beim Erhitzen auf 200° entsteht unter H_2S-Entwickelung ein in Alkalien löslicher schwarzer Farbstoff.

***Methyläther des p-Oxyazobenzols, p-Benzolazoanisol** $C_{13}H_{12}ON_2 = C_6H_5.N:N.C_6H_4.O.CH_3$ (*S. 1408*). — Chloroplatinat $(C_{13}H_{12}ON_2.HCl)_2PtCl_4$ (W. Fischer, Dissert., Heidelberg 1892).

***Aethyläther** $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5.N:N.C_6H_4.O.C_2H_5$ (*S. 1408*). Löst sich in gelinde erwärmter conc. Salzsäure auf; aus der Lösung krystallisirt ein unbeständiges Chlorhydrat (W. F.; He., Pope, *B.* **30**, 1629). Ueber das Verhalten bei der Reduction {mit $SnCl_2$ + HCl} vgl. ferner: Jacobson, Turnbull, *B.* **31**, 891 Anm., 895. — Chloroaurat $(C_{14}H_{14}ON_2.HCl)AuCl_3$ (W., F.).

***p-Acetyloxyazobenzol** $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5.N:N.C_6H_4.O.C_2H_3O$ (*S. 1408*). Liefert bei der Reduction mit salzsaurer Zinnchlorürlösung neben beträchtlichen Mengen Benzidin hauptsächlich 4',6-Diamino-3-Oxybiphenyl (Spl. Bd. II, S. 537) (J., Tigges, *A.* **303**, 341).

p-Benzolazo-Phenoxyessigsäure $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5.N:N.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus p-Oxyazobenzol (s. o.) und Chloressigsäure durch Eindampfen in alkalischer Lösung (Mai, Schwabacher, *B.* **34**, 3936). — Gelbe Nadeln (aus 60%igem Alkohol). Schmelzp.: 198°.

Sehr wenig löslich in Wasser. Wird von 8%iger Salzsäure bei 140° in p-Oxyazobenzol und Chloressigsäure gespalten. — Na.$C_{14}H_{11}O_3N_2$. Orangeroth.

Verbindung $C_{14}H_{14}O_3N_2$. p-Aminoanilino-Phenoxyessigsäure(?) $NH_2.C_6H_4.NH.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Reduction von p-Benzolazo-Phenoxyessigsäure (S. 1034—1035) mit $SnCl_2$ + HCl (MAI, SCHW., *B.* **34**, 3939). — Schmelzp.: 225°. Löslich in Säuren und Alkalien.

p-Benzolazo-Phenoxyessigsäureäthylester $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5.N:N.C_6H_4.O.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von p-Benzolazo-Phenoxyessigsäure (S. 1034—1035) (MAI, SCHW., *B.* **34**, 3937). — Grünliche Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 70°.

***Chlor-Benzolazophenol** $C_{12}H_9ON_2Cl$ (*S. 1408—1409*). b) *m-Chlorbenzolazophenol $C_6H_4Cl.N:N.C_6H_4.OH$ (*S. 1408—1409*). **Methyläther** $C_{13}H_{11}ON_2Cl = C_6H_4Cl.N:N.C_6H_4.O.CH_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 58° (FARMER, HANTZSCH, *B.* **32**, 3097).

c) *p-Chlorbenzolazophenol $C_6H_4Cl.N:N.C_6H_4.OH$ (*S. 1409*). ***Methyläther** $C_{13}H_{11}ON_2Cl = C_6H_4Cl.N:N.C_6H_4.O.CH_3$ (*S. 1409*). Schmelzp.: 121°. Addirt nicht Benzolsulfinsäure (F., H., *B.* **32**, 3096).

d) 3-Chlor-4-Oxyazobenzol, Benzolazo-o-Chlorphenol (bezw. o-Chlor-Chinonphenylhydrazon) $C_6H_5.N:N.C_6H_3Cl.OH$ (bezw. $C_6H_5.NH.N:C_6H_3Cl:O$). *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und o-Chlorphenol (Spl. Bd. II, S. 368) in alkalischer Lösung (F., H., *B.* **32**, 3098). — Gelbe Krystalle aus Ligroïn. Schmelzp.: 88°. — Das Chlorhydrat (Schmelzp.: 150°) geht durch Wasser sehr leicht in ein unbeständiges, ziegelrothes Hydrat (Schmelzp.: 78°) über.

e) 5-Chlor-2-Oxyazobenzol $C_6H_5.N:N.C_6H_3Cl.OH$. *B.* Aus p-Chlorphenol (Spl. Bd. II, S. 369) und Benzoldiazoniumchlorid in stark alkalischer Lösung (KRAUSE, *B.* **32**, 126). — Rothgelbe Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 110—111°. Leicht löslich.

3,5-Dibrom-4-Oxyazobenzol, Benzolazo-o,o'-Dibromphenol $C_{12}H_8ON_2Br_2 = C_6H_5.N:N^1.C_6H_2Br_2^{3,5}(OH)^4$. *B.* Aus 25 g p-Oxyazobenzol (S. 1034) und 25 g Natriumacetat in 250 g Eisessig durch Eintropfen einer Lösung von 32 g Brom in 100 g Eisessig (HEWITT, ASTON, *Soc.* **77**, 713). Aus Diazobenzol und 2,6-Dibromphenol (Hptw. Bd. II, S. 673) (H., A.). — Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 136° (corr.). Leicht löslich in heissem Benzol, Chloroform und Aether, schwer in kaltem Eisessig. Orangefarbene Nadeln aus Benzol. — Na.$C_{12}H_7ON_2Br_2$. Gelbe Nadeln. Löslich in Wasser. Giebt Niederschläge mit den Schwermetallen. — Baryumsalz. Gelbe Nadeln. Löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethyläther $C_{14}H_{12}ON_2Br_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_2Br_2.O.C_2H_5$. *B.* Aus Aethylbromid (2 g) in absolutem Alkohol (3 g) und dem Natriumsalz des Benzolazodibromphenols (3 g) (s. o.) bei gewöhnlicher Temperatur (H., A., *Soc.* **77**, 716). — Gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 71° (corr.). Leicht löslich in den meisten organischen Solventien, schwer in Petroleumäther.

Acetylderivat $C_{14}H_{10}O_2N_2Br_2 = C_6H_5.N:N.C_6H_2Br_2.O.C_2H_3O$. *B.* Durch Erhitzen von Benzolazodibromphenol (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (H., A., *Soc.* **77**, 715). — Gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 143°. Leicht löslich in Chloroform, sehr leicht in Benzol und Aether.

Benzoylderivat $C_{19}H_{12}O_2N_2Br_2 = C_6H_5.N:N.C_6H_2Br_2.O.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Benzolazodibromphenol (s. o.) mit Benzoylchlorid (H., A., *Soc.* **77**, 715). — Orangefarbige Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 120° (corr.). Leicht löslich in Benzol und Aether.

Tribrom-Oxyazobenzol $C_{12}H_7ON_2Br_3$. a) 2',4',6'-Tribrom-4-Oxyazobenzol $C_6H_2Br_3.N_2.C_6H_4.OH$. *B.* Aus 2,4,6-Tribromanilin (Spl. Bd. II, S. 141) durch Diazotiren in conc. Schwefelsäure und Kuppeln des Diazoproducts mit Phenol in Sodalösung (H., A., *Soc.* **77**, 813). — Orangerothe Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 168,5°. Leicht löslich in Alkohol.

Acetylderivat $C_{14}H_9O_2N_2Br_3 = C_{12}H_6ON_2Br_3(C_2H_3O)$. Rothe Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 105° (H., A., *Soc.* **77**, 814).

Benzoylderivat $C_{19}H_{11}O_2N_2Br_3 = C_{12}H_6ON_2Br_3(C_7H_5O)$. Orangegelbe Krystalle aus Amylalkohol. Schmelzp.: 132°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Solventien (H., A., *Soc.* **77**, 814).

b) 3,5,4'-Tribrom-4-Oxyazobenzol $C_6H_4Br^4.(N:N)^1.C_6H_2Br_2^{3,5}(OH)^4$. *B.* Aus p-Oxyazobenzol (S. 1034) in Eisessiglösung und der molekularen Menge Brom (H., A., *Soc.* **77**, 811). Aus p-Brombenzolazophenol (Hptw. Bd. IV, S. 1410, Z. 1 v. o.) durch Bromirung in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat, aus Benzolazo-o,o'-Dibromphenol (s. o.) in Gegenwart von Schwefelsäure (H., A.). — Krystalle aus Eisessig.

Schmelzp.: 148° (corr.). Löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich schwer löslich in Eisessig.

Aethyläther $C_{14}H_{11}ON_2Br_3 = C_6H_4Br.N:N.C_6H_2Br_2.O.C_2H_5$. *B.* Aus 3,5,4'-Tribrom-4-Oxyazobenzol, Kaliumhydroxyd und C_2H_5Br in alkoholischer Lösung bei 110° (H., A., *Soc.* **77**, 813). — Goldfarbene Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in Aether.

Acetylderivat $C_{14}H_9O_2N_2Br_3 = C_{12}H_6ON_2Br_3(C_2H_3O)$. Prismen aus Chloroform. Schmelzp.: 167° (H., A., *Soc.* **77**, 812).

Benzoylderivat $C_{19}H_{11}O_2N_2Br_3 = C_{12}H_6ON_2Br_3(C_7H_5O)$. Orangefarbige Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 129° (H., A., *Soc.* **77**, 812).

***Nitro-Oxyazobenzole** $C_{12}H_9O_3N_3$ (*S. 1410*). Ueber das Verhalten der drei Nitrophenole gegen Benzoldiazoniumchlorid vgl.: ALTSCHUL, *Ch. Z.* **22**, 115.

a) *Benzolazo-o-Nitrophenol $C_6H_5N:N.C_6H_3(OH)^4(NO_2)^3$ (*S. 1410*). *B.* Man durchtränkt 10 g gepulvertes p-Oxyazobenzol (S. 1034) mit einem kalten Gemisch von 20 ccm Salpetersäure (D: 1,36) und 60 ccm Wasser, erwärmt langsam bis höchstens 40° (20 Minuten) und giesst in kaltes Wasser (HEWITT, *Soc.* **77**, 99). — Schmelzp.: 128,5° (corr.). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, MANN, *B.* **33**, 1309. Zersetzt Carbonate (FARMER, HANTZSCH, *B.* **32**, 3098).

Aethyläther $C_{14}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5.N_2.C_6H_3(NO_2).O.C_2H_5$. *B.* Aus Benzolazo-o-Nitrophenol, Natriumäthylat und C_2H_5Br (HE., LINDFIELD, *Soc.* **79**, 159). — Bräunliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 93°.

Acetylderivat $C_{14}H_{11}O_4N_3 = C_{12}H_8(NO_2)(O.C_2H_3O)N_2$. Gelbbraune Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 120,5° (HE., *Soc.* **77**, 102).

Benzoylderivat $C_{19}H_{13}O_4N_3 = C_{12}H_8(NO_2)(O.C_7H_5O)N_2$. Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol und Aether (HE., *Soc.* **77**, 102).

c) *o-Nitrobenzolazophenol $NO_2.C_6H_4.N:N.C_6H_4.OH$ (*S. 1410*). *Darst.* Die aus 50 g technischem o-Nitranilin (Spl. Bd. II, S. 142) und 80—120 g conc. Salzsäure nach dem Verdünnen auf 1 L mittels $NaNO_2$ bereitete Diazolösung wird in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 82 g Phenol, 300—400 ccm Wasser und 20—50 ccm Alkohol einfiltrirt, worauf man mittels 200—250 g krystallisirten Natriumacetats aussalzt (ELBS, KEIPER, *J. pr.* [2] **67**, 581). — Kryoskopisches Verhalten: A., M., *B.* **33**, 1308. Giebt bei der elektrolytischen Reduction in schwach alkalischer Lösung N-p-Oxyphenyl-Pseudoaziminobenzol (S. 787) (E., K.).

e) *p-Nitrobenzolazophenol, 4'-Nitro-4-Oxyazobenzol $O_2N.C_6H_4.N:N.C_6H_4.OH$ (*S. 1410*). **Acetylderivat** $C_{14}H_{11}O_4N_3 = NO_2.C_6H_4.N:N.C_6H_4.O.CO.CH_3$. Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 147° (MELDOLA, WILLIAMS, *P. Ch. S.* Nr. 213).

Benzoylderivat $C_{19}H_{13}O_4N_3 = NO_2.C_6H_4.N:N.C_6H_4.O.CO.C_6H_5$. Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 195° (ME., W., *P. Ch. S.* Nr. 213).

p-Nitrobenzolazophenoxyessigsäure $C_{14}H_{11}O_5N_3 = NO_2.C_6H_4.N:N.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$. *B.* In geringer Menge aus p-Nitrobenzolazophenol und Chloressigsäure in alkalischer Lösung (MAI, SCHWABACHER, *B.* **34**, 3938). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 205°. — $Na.C_{14}H_{10}O_5N_3$. Veilchenblaue Kryställchen.

***Aminooxyazobenzol** $C_{12}H_{11}ON_3$ (*S. 1410–1411*). a) *p-Aminobenzolazophenol $NH_2^4.C_6H_4.N:N.C_6H_4.OH^4$ (*S. 1410*). Schmelzp.: 186° (MELDOLA, WILLIAMS, *P. Ch. S.* Nr. 213. Bei der Einwirkung von Natriumbichromat + verdünnter Schwefelsäure entsteht p-Aminobenzoldiazoniumdichromat und Chinon. — $(C_{12}H_{11}ON_3)_2.H_2SO_4 + 3H_2O$. Schwer löslich.

p-Acetaminobenzolazophenol $C_{14}H_{13}O_2N_3 = CH_3.CO.NH.C_6H_4.N:N.C_6H_4.OH$. Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 203° (M., W., *P. Ch. S.* Nr. 213).

p-Acetaminobenzolazophenolacetat $C_{16}H_{15}O_3N_3 = CH_3.CO.NH.C_6H_4.N:N.C_6H_4.O.CO.CH_3$. Orangefarbene Schuppen. Schmelzp.: 236–237° (M., W., *P. Ch. S.* Nr. 213).

b) *Das im Hptw. Bd. IV, S. 1411, Z. 1 v. o. aufgeführte* Aminobenzolazophenol *von Wallach, Schulze, B.* **15**, *3021 ist* 3'-Amino-4-Oxyazobenzol (M., W., *P. Ch. S.* Nr. 213).

Ueber **Benzolazo-Dimethyl-m-aminophenol** $C_6H_5.N:N.C_6H_3(OH).N(CH_3)_2$ und analoge Azokörper vgl.: Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 47375; *Frdl.* II, 176; BAYER & Co., D.R.P. 49844; *Frdl.* II, 177.

*Azoderivate des Thiophenols (*S. 1411. Z. 11–22 v. o.*). **Chrysoïdin aus Phenyldithiobiazolonthio-m-Diaminobenzol** $C_{20}H_{11}N_9S_6$ =

$C_6H_5.N$ — N .... N — $N.C_6H_5$

CS.S C.S.$C_6H_2(NH_2).N_2.C_6H_2(NH_2)_2$.S.C.S.CS

B. Aus salzsaurem Phenyldithiobiazolon-Thio-3,5-diaminobenzol (S. 445) durch $NaNO_2$ (BUSCH, WOLFF, *J. pr.* [2] **60**, 194). — Mikroskopischer Niederschlag aus Alkohol. Schmilzt unscharf bei 156—157°.

*__Oxyazobenzolsulfonsäure__ $C_{12}H_{10}O_4N_2S$ (*S. 1411–1412*). b) und c) *4-Oxyazobenzolsulfonsäure(4′) $(HO)^4C_6H_4(N:N)^1C_6H_4(SO_3H)^4$ (*S. 1411–1412*). *B.* Durch Einwirkung von H_2SO_4 auf Azoxybenzol (LACHMAN, *Am. Soc.* **24**, 1188). — Wird durch Bromwasser in 2,4,6-Tribromphenol (Spl. Bd. II, S. 373), p-Phenolsulfonsäure (Spl. Bd. II, S. 489) und N_2 gespalten; dabei entsteht intermediär eine Diazoverbindung. Verwendung für Polyazofarbstoffe: Höchster Farbw., D.R.P. 89911; *Frdl.* IV, 888.

__Benzol-p-sulfonsäureazo-Phenoxyessigsäure__ $C_{14}H_{12}O_6N_2S = HO_3S.C_6H_4.N:N.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch 12-stdg. Einwirkung von 5% Anhydrid enthaltender Schwefelsäure auf p-Benzolazo-Phenoxyessigsäure (S. 1034–1035) (MAI, SCHWABACHER, *B.* **34**, 3938). Durch Einwirkung von Chloressigsäure auf p-oxyazobenzolsulfonsaures Natrium (Hptw. Bd. IV, S. 1411, Z. 25 v. u.) in 5%iger Natronlauge (M., S.). — $Na.K.C_{14}H_{10}O_6N_2S$. Krystalle aus Wasser. — $K.C_{14}H_{11}O_6N_2S$. — $Ba.C_{14}H_{10}O_6N_2S$.

*__Benzolsulfonsäureazonitrophenol__ $C_{12}H_9O_6N_3S = HO_3S.C_6H_4.N:N.C_6H_3(NO_2).OH$ (*S. 1412*). a) *m-Benzolsulfonsäure-4-Azo-2-Nitrophenol $(HO_3S)^3C_6H_4(N:N)C_6H_3(NO_2)^3(OH)^4$ (*S. 1412*). *B.* {....(TÄUBER, ...}; D.R.P. 61571; *Frdl.* III, 798).

b) *p-Benzolsulfonsäure-4-Azo-2-Nitrophenol $(HO_3S)^4C_6H_4(N:N)C_6H_3(NO_2)^2(OH)^4$ (*S. 1412*). *B.* {....(TÄUBER, ...}; D.R.P. 61571; *Frdl.* III, 798).

__Dinitrophenolazo-Diphenylaminsulfonsäure__ $C_{18}H_{13}O_8N_5S = (NO_2)_2C_6H_2(OH)N:N.C_{12}H_{10}O_3NS$. *B.* Durch Einwirkung von diazotirter Pikraminsäure (Spl. Bd. II, S. 421) auf diphenylaminsulfonsaures Natrium (Spl. Bd II, S. 828) (GNEHM, WERDENBERG, *Z. Ang.* **1899**, 1051). — $Na.C_{18}H_{12}O_8N_5S$. Braune Blättchen.

*__Toluolazophenol__ $C_{13}H_{12}ON_2 = CH_3.C_6H_4.N:N.C_6H_4.OH$ (*S. 1412–1413*). a) *o-Toluolazophenol (*S. 1412–1413*). *B.* Aus o-Nitrosotoluol (Spl. Bd. II, S. 45) und p-Aminophenol (Spl. Bd. II, S. 397) (FARMER, HANTZSCH, *B.* **32**, 3097). — Das *Hydrat mit ½H_2O (gelbe Blättchen aus Benzol) schmilzt bei 66° und entsteht aus der Lösung des Natriumsalzes bei 0° durch Ansäuern.

__Methyläther, o-Toluolazoanisol__ $C_{14}H_{14}ON_2 = CH_3.O.C_6H_4.N_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des o-Toluolazophenols durch CH_3J (F., H., *B.* **32**, 3097). Aus o-Nitrosotoluol (Spl. Bd. II, S. 45) und p-Anisidin (Spl. Bd. II, S. 397) (F., H.). — Krystallisirt schwierig in braunen Nadeln. Schmelzp.: 59°.

S. 1413, Z. 17 v. o. statt: „hellgelben Blättchen" lies: „hellgelben, ½ Mol. H_2O enthaltenden Blättchen".

S. 1413, Z. 23 v. o. statt: „4-m-Toluidinophenoläthyläther" lies: „2-p-Phenetidino-5-Aminotoluol".

c) *p-Toluolazophenol, 4′-Oxy-4-Methylazobenzol $(CH_3)C_6H_4(N:N)C_6H_4(OH)$ (*S. 1413*). __p-Toluolazo-Phenoxyessigsäure__ $C_{15}H_{14}O_3N_2 = CH_3.C_6H_4.N:N.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus p-Toluolazophenol (Hptw. Bd. IV, S. 1413) und Chloressigsäure in alkalischer Lösung (MAI, SCHWABACHER, *B.* **34**, 3940). — Schmelzp.: 200°. — $Na.C_{15}H_{13}O_3N_2$. — $Ba(C_{15}H_{13}O_3N_2)_2$.

d) 2′-Oxy-4-Methylazobenzol $(CH_3)C_6H_4(N:N)C_6H_4(OH)$. *B.* Entsteht in sehr geringer Menge bei der Kuppelung von p-Diazotoluol (Hptw. Bd. IV, S. 1530) mit Phenol (BAMBERGER, *B.* **33**, 3191). — Goldgelbe Tafeln oder musivgoldähnliche Blättchen. Schmelzp.: 100–100,5°. Leicht löslich in organischen Mitteln. Mit Wasserdämpfen flüchtig. — Kupfersalz. Braune Nadeln mit grünem Oberflächenschimmer.

__o-Toluolazo-o-Chlorphenol__ $C_{13}H_{11}ON_2Cl$ = HO·C_6H_3(Cl)·N:N·C_6H_4(CH_3). *B.* Aus o-Diazotoluol (Hptw. Bd. IV, S. 1530) und alkalischer Lösung von o-Chlorphenol (Spl. Bd. II, S. 368) (FARMER, HANTZSCH, *B.* **32**, 3099). — Schmelzp.: 97°. Röthet Lackmus nicht, ist aber in Soda löslich. — Chlorhydrat. Schmelzp.: 148°.

__Toluolazo-Dibromphenol__ $C_{13}H_{10}ON_2Br_2 = C_7H_7.N_2.C_6H_2Br_2.OH$. a) o-Tolylverbindung. *B.* Aus o-Toluolazophenol (S. 1037) und Brom bei Gegenwart von Natriumacetat in Eisessiglösung (HEWITT, TERVET, *Soc.* **79**, 1090). — Gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 121° (corr.). Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Benzol und Aether, schwer in Chloroform, unlöslich in Ligroïn. Bei Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht o-Toluidin.

__Aethyläther__ $C_{15}H_{14}ON_2Br_2 = C_{13}H_9ON_2Br_2(C_2H_5)$. Orangefarbene Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 95°. Sehr leicht löslich in Benzol und Aether, leicht in Chloroform, schwer in kaltem Alkohol (H., T.).

__Acetylderivat__ $C_{15}H_{12}O_2N_2Br_2 = C_{13}H_9ON_2Br_2(C_2H_3O)$. Orangefarbene Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 153°. Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroïn und kaltem Alkohol (H., T.).

Benzoylderivat $C_{20}H_{14}O_2N_2Br_2 = C_{13}H_9ON_2Br_2(C_7H_5O)$. Orangefarbene Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 168,5°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform (H., T.).

b) m-Tolylverbindung. *B.* Aus m-Toluolazo-p-Phenol (Hptw. Bd. IV, S. 1413) und Brom bei Gegenwart von Natriumacetat in Eisessiglösung (H., T., *Soc.* **79**, 1091). — Gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 129°. Bei der Reduction entsteht m-Toluidin.

Aethyläther $C_{15}H_{14}ON_2Br_2 = C_{13}H_9ON_2Br_2(C_2H_5)$. Gelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 85° (H., T.).

Acetylderivat $C_{15}H_{12}O_2N_2Br_2 = C_{13}H_9ON_2Br_2(C_2H_3O)$. Orangefarbene Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 118°. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Aether, unlöslich in Essigsäure (H., T.).

Benzoylderivat $C_{20}H_{14}O_2N_2Br_2 = C_{13}H_9ON_2Br_2(C_7H_5O)$. Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 141° (H., T.).

c) p-Tolylverbindung. *B.* Analog der entsprechenden o-Verbindung (S. 1087) (H., T., *Soc.* **79**, 1092). — Dunkelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 187°. Bei der Reduction entsteht p-Toluidin.

Aethyläther $C_{15}H_{14}ON_2Br_2 = C_{13}H_9ON_2Br_2(C_2H_5)$. Bräunlichgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; schwer löslich in kaltem Alkohol und Essigsäure (H., T.).

Acetylderivat $C_{15}H_{12}O_2N_2Br_2 = C_{13}H_9ON_2Br_2(C_2H_3O)$. Orangefarbene Nadeln aus Essigsäure. Schmelzp.: 148° (H., T.).

Benzoylderivat $C_{20}H_{14}O_2N_2Br_2 = C_{13}H_9ON_2Br_2(C_7H_5O)$. Orangegelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 114° (H., T.).

Nitro-Toluolazophenol $C_{13}H_{11}O_3N_3$. a) 4-Methyl-2-Nitro-4'-Oxyazobenzol $(CH_3)(NO_2)C_6H_3(N:N).C_6H_4(OH)$. Durch Reduction in alkalischer Lösung mit Glykose oder Alkalisulfid entsteht N-Oxyphenyl-Toluylenazimidoxyd (S. 794) (Rosenstiehl, Suais, *C. r.* **134**, 606).

b) 2-Methyl-3'-Nitro-4'-Oxyazobenzol, o-Toluolazo-o-Nitrophenol $(CH_3)C_6H_4(N:N).C_6H_3(NO_2)(OH)$. *B.* Durch Kuppelung von o-Nitrophenol (Spl. Bd. II, S. 376) mit diazotirtem o-Toluidin oder aus o-Toluolazophenol (S. 1037) mit verdünnter Salpetersäure (Hewitt, Lindfield, *Soc.* **79**, 156). — Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 146°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Eisessig, schwer in Alkohol.

Aethyläther $C_{15}H_{15}O_3N_3 = CH_3.C_6H_4.N:N.C_6H_3(NO_2).O.C_2H_5$. Orangefarbige Nadeln. Schmelzp.: 88°. Leicht löslich in Alkohol (H., L., *Soc.* **79**, 157).

Acetylderivat $C_{15}H_{13}O_4N_3 = C_{13}H_{10}(NO_2)(O.C_2H_3O)N_2$. *B.* Aus o-Toluolazo-o-Nitrophenol beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (H., L., *Soc.* **79**, 156). — Goldgelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 108°.

Benzoylderivat $C_{20}H_{15}O_4N_3 = C_{13}H_{10}(NO_2)(O.C_7H_5O)N_2$. *B.* Aus o-Toluolazo-o-Nitrophenol beim Erhitzen mit Benzoylchlorid (H., L., *Soc.* **79**, 157). — Prismatische Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 118°.

c) 3-Methyl-3'-Nitro-4'-Oxyazobenzol, m-Toluolazo-o-Nitrophenol $(CH_3)C_6H_4(N:N)C_6H_3(NO_2)(OH)$. *B.* Durch Nitrirung von m-Toluolazophenol (Hptw. Bd. IV, S. 1413) oder aus diazotirtem m-Toluidin und o-Nitrophenol (Spl. Bd. II, S. 376) (H., L., *Soc.* **79**, 157). — Prismatische Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 128,5°. Liefert weder ein Acetyl- noch ein Benzoyl-Derivat.

Aethyläther $C_{15}H_{15}O_3N_3 = CH_3.C_6H_4.N:N.C_6H_3(NO_2).O.C_2H_5$. Braune Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 92° (H., L., *Soc.* **79**, 158).

d) 4-Methyl-3'-Nitro-4'-Oxyazobenzol, p-Toluolazo-o-Nitrophenol $(CH_3)C_6H_4(N:N).C_6H_3(NO_2)(OH)$. *B.* Durch Nitrirung von p-Toluolazophenol (Hptw. Bd. IV, S. 1413), sowie aus diazotirtem p-Toluidin und o-Nitrophenol (Spl. Bd. II, S. 376) (H., L., *Soc.* **79**, 158). — Braune Blätter. Schmelzp.: 147°. Sehr wenig löslich in Petroleumäther, sonst leicht löslich.

Aethyläther $C_{15}H_{15}O_3N_3 = CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_3(NO_2).O.C_2H_5$. Bräunliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 118° (H., L., *Soc.* **79**, 159).

Acetylderivat $C_{15}H_{13}O_4N_3 = C_{13}H_{10}(NO_2)(O.C_2H_3O)N_2$. Braune Prismen. Schmelzp.: 94° (H., L., *Soc.* **79**, 158).

Benzoylderivat $C_{20}H_{15}O_4N_3 = C_{13}H_{10}(NO_2)(O.C_7H_5O)N_2$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt: 129° (H., L., *Soc.* **79**, 159).

2-Methyl-4-Dimethylamino-4'-Methoxy-Azobenzol $C_{16}H_{19}ON_3 = [(CH_3)_2N]C_6H_3(CH_3).N:N.C_6H_4(O.CH_3)$. *B.* Durch Zugeben einer Lösung von 5 g p-Anisidin (Spl. Bd. II, S. 397), 6 g Dimethyl-m-Toluidin (Hptw. Bd. II, S. 477) und 15 g Wasser in der berechneten Menge Salzsäure zu einer gekühlten Lösung von 2,8 g $NaNO_2$ und 1,6 g NaOH in 19 g Wasser (Samelson, *B.* **33**, 3483). — Rothbraune Krystalle aus Alkohol.

Schmelzp.: 135—136°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. — Hydrochlorid. Blaue Krystalle (aus wenig Alkohol). Schmelzp.: 164°. Lösung in Alkohol roth. — $(C_{16}H_{19}ON_3.HCl)_2PtCl_4$. Blaugraues Pulver. Zersetzt sich bei 202°. — Sulfat. Dunkelblaue Nädelchen aus Methylalkohol. Schmelzp.: 198°.

2-Methyl-4-Dimethylamino-4'-Aethoxy-Azobenzol $C_{17}H_{21}ON_3$ = $[(CH_3)_2N]C_6H_3(CH_3)N:N.C_6H_4(O.C_2H_5)$ *B.* Durch Zufügen einer mit der theoretischen Menge Salzsäure versetzten Lösung von 5 g p-Phenetidin (Spl Bd. II, S. 397) und 5,4 g Dimethyl-m-Toluidin (Hptw. Bd. II, S. 477) in 15 g Wasser zu einer gekühlten Lösung von 2,5 g $NaNO_2$ und 1,5 g NaOH in 17 g Wasser (S., *B.* **33**, 3482). — Braune Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 136—137°. — $(C_{17}H_{21}ON_3.HCl)_2PtCl_4$. Amorphes blaugraues Pulver. Verkohlt bei 197°.

S. 1414, Z. 12 v. o. statt: „$C_{15}H_{15}N_2O_2$" lies: „$C_{15}H_{16}N_2O_2$".

***Pseudocumolazophenol** $C_{15}H_{16}ON_2$ = $HO.C_6H_4.N:N.C_6H_2(CH_3)_3$ (*S. 1414*). — Chlorhydrat. Schmelzp.: 162° (FARMER, HANTZSCH, *B.* **32**, 3097).

Methyläther, Pseudocumolazoanisol $C_{16}H_{18}ON_2$ = $CH_3O.C_6H_4.N:N.C_6H_2(CH_3)_3$. Braune Nadeln. Schmelzp.: 89° (F., H., *B.* **32**, 3097).

α-Naphtalinazophenol $C_{16}H_{12}ON_2$ = $OH.C_6H_4.N:N.C_{10}H_7$. *B.* Aus Chinon-Benzoyl-α-naphtylhydrazon (S. 614) durch Verseifung (MC PHERSON, GORE, *Am.* **25**, 490). Aus Phenol und α-Diazonaphtalin (Hptw. Bd IV, S. 1540) (MC PH., G.). — Bräunliche Nadeln aus Alkohol; Platten aus Ligroïn; gelbliche Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 136°. Leicht löslich in Alkohol. Die braunen Platten färben sich beim Erhitzen roth und krystallisiren dann aus Ligroïn in röthlichen Nadeln.

Benzoylderivat $C_{23}H_{16}O_2N_2$ = $C_6H_5.CO.O.C_6H_4.N{\cdot}N.C_{10}H_7$. *B.* Aus Naphtalinazophenol (s. o.) durch Benzoylchlorid + Alkali (MC PH., G., *Am.* **25**, 492). — Nadeln. Schmelzpunkt: 120°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol und Aether.

*S. 1415, Z. 9 v. o. statt: „.... -o-***Methoxyphenol**" *lies: „....* **o-Methoxybenzol**".

*Disazoverbindungen (*S. 1415—1419*). ***Phenoldisazobenzol** $C_{18}H_{14}ON_4$ = $HO.C_6H_3(N:N.C_6H_5)_2$ (*S. 1415—1416*). a) *2,4-Disazobenzolderivat, 2,4-Bisbenzolazophenol (*S. 1415—1416*). *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid, o-Oxyazobenzol (S. 1033) und Kaliumacetat (BAMBERGER, *B.* **35**, 1611). — Braune Blättchen. Schmelzp.: 131°.

5-Dimethylamino-2,4-Bisbenzolazo-Phenol *s. Hptw. Bd. IV, S. 1417, Z. 9 v. o.*

2-Benzolazo-4-p-Methoxybenzolazo-Phenol $C_{19}H_{16}O_2N_4$ = $CH_3O.C_6H_4.N:N^4.C_6H_3(OH)^1.N:N^2.C_6H_5$. *B.* Aus Phenolazo-p-Anisol (S. 1032) und Benzoldiazoniumchlorid in alkalischer Lösung (KRAUSE, *B.* **32**, 124). — Chocoladenbraune Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 117°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Eisessig, schwerer in Ligroïn, Xylol und $CHCl_3$, sehr wenig in Alkohol.

2-Benzolazo-4-p-Aethoxybenzolazo-Phenol $C_{20}H_{18}O_2N_4$ = $C_2H_5O.C_6H_4.N:N^4.C_6H_3(OH)^1.N:N^2.C_6H_5$. *B.* Aus Phenolazo-p-Phenetol (Hptw. Bd. IV, S. 1406, Z. 18 v. o.) und Benzoldiazoniumchlorid in alkalischer Lösung (K., *B.* **32**, 125). — Braungelbe Krystalle (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 142°.

***Benzoldisazophenol** $C_{18}H_{14}O_2N_4$ = $C_6H_4(N:N.C_6H_4.OH)_2$ (*S. 1416*). b) *Benzol-p-Disazophenol (*S. 1416*). **Diacetylderivat** $C_{22}H_{18}O_4N_4$ = $C_6H_4(N:N.C_6H_4.O.CO.CH_3)_2$. Gelbe Blättchen (aus Nitrobenzol). Schmelzp.: 246—248° (MELDOLA, WILLIAMS, *P. Ch. S.* Nr. 213).

S. 1418, Z. 5 v. o. die Structurformel muss lauten: $(CH_3)_2N.C_6H_2(OH)<^{N\cdot N.C_6H_4.CH_3}_{N:N.C_{10}H_7}$.

S. 1418, Z. 6 v. u. statt: „$C_{31}H_{24}N_4O_3$" lies: „$C_{31}H_{24}N_4O_2$".

Biphenyl-Disazophenoxyessigsäure $C_{28}H_{22}O_6N_4$ = $[-C_6H_4.N:N.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H]_2$. *B.* Aus Biphenyldisazophenol (Hptw. Bd. IV, S. 1418) und Chloressigsäure in alkalischer Lösung (MAI, SCHWABACHER, *B.* **34**, 3940). — Braune Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 255°. — $Na_2.C_{28}H_{20}O_6N_4$.

Azo-Azoxy-Derivate des Phenols. **Benzolazo-o-Oxyazoxybenzol** $C_{18}H_{14}O_2N_4$ = $C_6H_5.N:N\cdot C_6H_3(OH)(N_2O.C_6H_5)$. *B.* Durch Kuppelung von o-Oxyazoxybenzol (vom Schmelzpunkt: 75,5—76°) (S. 1002) mit Benzoldiazoniumacetat (BAMBERGER, *B.* **35**, 1619). — Gelbe Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 145—145,5° (corr.). Leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol, löslich in Aetzlaugen mit bordeauxrother Farbe.

Isomere Verbindung $C_{18}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5.N:N.C_6H_3(OH)(N_2O.C_6H_5)$ (?). *B.* Aus Iso-o-Oxyazoxybenzol (Schmelzp.: 108—108,5°) (S. 1002) durch Kuppelung mit Benzoldiazoniumacetat (B., *B* **35**, 1622). — Orangefarbene Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 124—124,5°. Schwer löslich in Alkohol und Ligroïn. In Natronlauge orangeroth löslich.

2. *Azokresol $C_{14}H_{14}O_2N_2 = HO.C_6H_3(CH_3).N:N.C_6H_3(CH_3).OH$ (*S. 1419—1424*).

Der im Hptw. Bd. IV, S. 1419, Z. 22 v. u. aufgeführte „**3-Aminoazo-4-Kresoldimethyläther**" *ist* **2,3'-Dimethyl-5,6'-Dimethoxy-4-Amino-Azobenzol.**

*Benzolazokresol $C_{13}H_{12}ON_2$ (*S. 1419—1420*). a) *2-Kresolderivat, 3-Methyl-4-Oxyazobenzol $C_6H_5.N:N.C_6H_3(CH_3)(OH)$ (*S. 1419—1420*). — $C_{13}H_{12}ON_2.HCl$. Carminroth, vgl.: Marsden, *B.* **30**, 1627.

*Aethyläther $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5.N:N.C_6H_3(CH_3).O.C_2H_5$ (*S. 1419*). Monokline Prismen (Fock, *Z. Kr.* **32**, 256). Schmelzp.: 60°.

b) *m-Kresolderivat, 2-Methyl-4-Oxyazobenzol $C_6H_5.N:N.C_6H_3(CH_3)(OH)$ (*S. 1420*). — Giebt ein bei 185° sich zersetzendes Hydrochlorid, welches mit Wasser ein Hydrat $C_{13}H_{12}ON_2 + H_2O$ (dunkelorangefarbene Krystalle, Schmelzp.: 90°, verwittert an der Luft) liefert (Farmer, Hantzsch, *B.* **32**, 3098).

*Aethyläther $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5.N:N.C_6H_3(CH_3).O.C_2H_5$ (*S. 1420*). Ueber das Verhalten bei der Reduction mit $SnCl_2$ + HCl vgl. ferner: Jacobson, Turnbull, *B.* **31**, 891 Anm., 895.

c) *p-Kresolderivat, 3-Methyl-6-Oxyazobenzol $C_6H_5.N:N.C_6H_3(CH_3)(OH)$ (*S. 1420*). Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdampf (Bamberger, *B.* **33**, 1950 Anm.). Durch Bromiren in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat entsteht Benzolazo-o-Brom-p-Kresol (S. 1041) (Hewitt, Phillips, *Soc.* **79**, 163).

Benzolazo-Kresoxyessigsäure $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5.N:N.C_6H_3(CH_3).O.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus 3-Methyl-6-Oxyazobenzol und Chloressigsäure in alkalischer Lösung (Mai, Schwabacher, *B.* **34**, 3940). — Schmelzp.: 123°.

***Chlor-Benzolazokresol** $C_{13}H_{11}ON_2Cl$ (*S. 1420—1421*). c) m-Chlorbenzolazo-m-Kresol $C_6H_4Cl^3(N:N)^1.C_6H_3(CH_3)^2(OH)^4$. *B.* Aus m-Chlordiazobenzol (S. 1104) und alkalischer Lösung von m-Kresol (Spl. Bd. II, S. 428); fällt durch Essigsäure immer als Hydrat, das erst bei längerem Kochen mit Benzol Wasser verliert (Farmer, Hantzsch, *B.* **32**, 3098). — Gelbe Prismen. Schmelzp.: 104°. — Das Hydrat $C_{13}H_{11}ON_2Cl + H_2O$ entsteht auch aus dem Hydrochlorid durch Wasser. Flache rothe Nadeln. Schmelzp.: 46°. Existirt sogar in Benzollösung. Verwittert erst über H_2SO_4 oder P_2O_5.

Benzoylderivat $C_{20}H_{15}O_2N_2Cl = C_6H_4Cl.N:N.C_6H_3(CH_3).O.CO.C_6H_5$. *B.* Aus m-Chlorbenzolazo-m-Kresol und Benzoylchlorid (F., H., *B*, **32**, 3099). — Lichtgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 101°.

Brom-Benzolazokresol $C_{13}H_{11}ON_2Br$. a) o-Brombenzolazo-p-Kresol $Br^2C_6H_4.N_2{}^1.C_6H_3(CH_3)^3(OH)^6$. *B.* Aus diazotirtem o-Bromanilin (Spl. Bd. II, S. 141) und p-Kresol (Spl. Bd. II, S. 432) in alkalischer Lösung (Hewitt, Phillips, *Soc.* **79**, 165). — Dunkelrothe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 116°. Ziemlich löslich in Aether und Benzol, schwer in Alkohol und Petroleumäther.

Acetylderivat $C_{15}H_{13}O_2N_2Br = C_{13}H_{10}ON_2Br(C_2H_3O)$. Orangebraune Nadeln. Schmelzp.: 85° (H., Ph., *Soc.* **79**, 165).

Benzoylderivat $C_{20}H_{15}O_2N_2Br = C_{13}H_{10}ON_2Br(C_7H_5O)$. Orangegelbe Platten. Schmelzp.: 106,5° (H., Ph., *Soc.* **79**, 166).

b) m-Brombenzolazo-p-Kresol $Br^3C_6H_4.N_2{}^1.C_6H_3(CH_3)^3(OH)^6$. Orangebraune Nadeln. Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol (H., Ph., *Soc.* **79**, 166).

Acetylderivat $C_{15}H_{13}O_2N_2Br = C_{13}H_{10}ON_2Br(C_2H_3O)$. Rothbraune Krystalle. Schmelzpunkt: 61—62°. Leicht löslich in Benzol (H., Ph.).

Benzoylderivat $C_{20}H_{15}O_2N_2Br = C_{13}H_{10}ON_2Br(C_7H_5O)$. Gelbe Krystalle. Schmelzpunkt: 94°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol (H., Ph., *Soc.* **79**, 166).

c) p-Brombenzolazo-p-Kresol $Br^4C_6H_4.N_2{}^1.C_6H_3(CH_3)^3(OH)^6$. Orangegelbe Blättchen. Schmelzp.: 147° (H., Ph., *Soc.* **79**, 166).

Acetylderivat $C_{15}H_{13}O_2N_2Br = C_{13}H_{10}ON_2Br(C_2H_3O)$. Orangefarbige Krystalle. Schmelzp.: 123°. Sehr leicht löslich in Benzol (H., Ph., *Soc.* **79**, 166).

Benzoylderivat $C_{20}H_{15}O_2N_2Br = C_{13}H_{10}ON_2Br(C_7H_5O)$. Krystalle. Schmelzp.: 112° (H., Ph., *Soc.* **79**, 167).

d) Benzolazo-o-Brom-p-Kresol, 3-Methyl-5-Brom-6-Oxyazobenzol $C_6H_5.N:N.C_6H_2(CH_3)Br(OH)$. *B.* Durch Bromirung von Benzolazo-p-Kresol (S. 1040) in Eisessig bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat oder aus diazotirtem Anilin und 3-Brom-p-Kresol (Spl. Bd. II, S. 435) (H., Pa., *Soc.* **79**, 163). — Rothe Nadeln aus Aether. Schmelzp.: 123°. Schwer löslich in Alkalien, sehr leicht in Aether, Benzol und heissem Eisessig, leicht in Alkohol.

Acetylderivat $C_{15}H_{13}O_2N_2Br = C_{13}H_{10}ON_2Br(C_2H_3O)$. Orangerothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 83°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol (H., Pa., *Soc.* **79**, 164).

Benzoylderivat $C_{20}H_{15}O_2N_2Br = C_{13}H_{10}ON_2Br(C_7H_5O)$. Orangegelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol (H., Pa., *Soc.* **79**, 164).

***Nitro-Benzolazokresol** $C_{13}H_{11}O_3N_3$ (*S. 1421*). a) *p-Nitrobenzolazo-o-Kresol, 4′-Nitro-3-Methyl-4-Oxyazobenzol $(O_2N)C_6H_4.N_2.C_6H_3(CH_3)(OH)$ (*S. 1421*). Schmelzp.: 202° (Meyer, *J. pr.* [2] **65**, 465).

e) p-Nitrobenzolazo-p-Kresol, 4′-Nitro-3-Methyl-6-Oxyazobenzol $(O_2N)C_6H_4.N_2.C_6H_3(CH_3)(OH)$. Braune Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 186,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in kohlensauren, löslich in kaustischen Alkalien (M., *J. pr.* [2] **65**, 453).

f) p-Benzolazo-nitromethyl-Phenol $C_6H_5.N:N.CH(NO_2).C_6H_4.OH = C_6H_5.NH.N:C(NO_2).C_6H_4.OH$.

Methyläther $C_6H_5.N:N.CH(NO_2).C_6H_4.O.CH_3$ *s.* **p-Methoxyphenylnitroformaldehyd-Phenylhydrazon** *S. 494*.

***Toluolazokresol** $C_{14}H_{14}ON_2 = CH_3.C_6H_4.N:N.C_6H_3(CH_3).OH$ (*S. 1421–1422*). c) *p-Toluolazo-o-Kresol, 3,4′-Dimethyl-4-Oxyazobenzol $(CH_3)C_6H_4.N:N.C_6H_3(CH_3)(OH)$ (*S. 1422*). — $C_{14}H_{14}ON_2.HCl$. Feuerroth vgl.: Schwarz, *B.* **30**, 1627.

d) *o-Toluolazo-m-Kresol $(CH_3)^2C_6H_4.(N:N)^1.C_6H_3(CH_3)^2(OH)^4$ (*S. 1422*). Ziegelrothe Nadeln. Schmelzp.: 111° (Farmer, Hantzsch, *B.* **32**, 3099). — Hydrochlorid. Schmelzp.: 157°. — Hydrat. Schmelzp.: 83°. Leicht verwitternd. Hellroth.

i) *p-Toluolazo-p-Kresol $(CH_3)^4C_6H_4.(N:N)^1.C_6H_3(CH_3)^3(OH)^6$ (*S. 1422*). Das aus der Benzollösung durch HCl-Gas gefällte Hydrochlorid haucht an der Luft rasch alle Salzsäure aus vgl.: Piepenbrink, *B.* **30**, 1627.

***Oxyazotoluidin** $C_{14}H_{16}ON_4 = CH_3.C_6H_2(NH_2).N:N.C_6H_2(CH_3)(NH_2).OH$ (*S. 1423*).
S. 1423, Z. 31 v. u. statt: „2-Amino-4-Azoxytoluidin“ lies: „3, 3′-Diamino-4, 4′-Dimethyl-Azoxybenzol“.

b) 5,5′-Diamino-2,2′-Dimethyl-4-Oxyazobenzol: *B.* Aus 4,4′-Diamino-2,2′-Azoxytoluol (S. 998) durch conc. Schwefelsäure bei 100—105° (Elbs, Schwarz, *J. pr.* [2] **63**, 566). — Blaugrünschimmernde, rothe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 176—178°. Zersetzt sich beim Aufbewahren. — Sulfat. Dunkelrothbraune Blätter aus Wasser.

CH_3 CH_3
$\cdot N:N\cdot$
$\cdot OH$
NH_2 NH_2

α-Naphtalinazo-o-Kresol $C_{17}H_{14}ON_2 = C_{10}H_7.N:N^1.C_6H_3(CH_3)^3(OH)^4$. *B.* Aus Toluchinon-Benzoyl-α-naphtylhydrazon (S. 614) durch Verseifung (Mc Pherson, Gore, *Am.* **25**, 493). Aus o-Kresol (Spl. Bd. II, S. 422) und α-Diazonaphtalin (Hptw. Bd. IV, S. 1540) (Mc Ph., G.). — Röthlichgelbe Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 154,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Benzoylderivat $C_{24}H_{18}O_2N_2 = C_{10}H_7.N:N.C_6H_3(CH_3).O.CO.C_6H_5$. *B.* Aus α-Naphtalinazokresol (s. o.) und Benzoylchlorid (Mc Ph., G., *Am.* **25**, 494). — Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 120°.

***Disazoverbindungen** (*S. 1423—1424*). ***Kresoldisazotoluol** $C_{21}H_{20}ON_4$ (*S. 1424*). b) *o-Kresol-Disazo-p-toluol, 3,5-Bis-p-toluolazo-2-Oxytoluol $C_6H_2(CH_3)^1(OH)^2[N:N^1.C_6H_4(CH_3)^4]_2^{3,5}$ (*S. 1424*). *B.* Nebenproduct der Reaction von p-Diazotoluol und o-Toluidin in Gegenwart von $NaHCO_3$ (Meyer, *J. pr.* [2] **65**, 438). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 164°.

5. *Derivate der Phenole $C_{10}H_{14}O$ (*S. 1425–1426*).

1) ***Benzolazothymol*** $C_{16}H_{18}ON_2 = C_6H_5.(N:N)^1C_6H_2(CH_3)^2[CH(CH_3)_2]^5(OH)^4$ (*S. 1425*). Benzoylderivat $C_{23}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5.N:N.C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)O.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Benzolazothymol (Hptw. Bd. IV, S. 1425) durch Benzoylirung (Mc Pherson, *Am.* **22**, 375). — Röthlichgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 115°. Sehr leicht löslich in heissem Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Aether und Ligroïn.

α-Naphtalinazothymol $C_{20}H_{20}ON_2 = C_{10}H_7.(N:N)^1C_6H_2(CH_3)^5(C_3H_7)^2(OH)^4$. *B.* Aus Thymochinon-Benzoyl-α-naphtylhydrazon (S. 614) durch Verseifung (Mc Pherson, Gore, *Am.* **25**, 495). Aus α-Diazonaphtalin (Hptw. Bd. IV, S. 1540) und Thymol (Spl. Bd. II, S. 463) (Mc Ph., G.). — Monokline Krystalle (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 117,5°. Sehr leicht löslich in Aether und Benzol, ziemlich löslich in Alkohol.

Benzoylderivat $C_{27}H_{24}O_2N_2 = C_{10}H_7.N.N.C_6H_2(CH_3)(C_3H_7).O.CO.C_6H_5$. *B.* Aus α-Naphtalinazothymol (s. o.) durch Benzoylchlorid + Alkali (Mc Ph., G., *Am.* **25**, 496). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). Schmelzp.: 178,5°. Leicht löslich in Aether und Benzol, sehr wenig in Alkohol.

Naphthionsäureazo-Thymolsulfonsäure $C_{20}H_{20}O_7N_2S_2 = HO_3S.C_{10}H_6.N:N^1.C_6H(CH_3)^2(C_3H_7)^5(OH)^4(SO_3H)^3$. *B.* Aus 1,4-Diazonaphtalinsulfonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1541) und α-Thymolsulfonsäure (Spl. Bd. II, S. 496) (Stebbins, *Am. Soc.* **21**, 743). — Natriumsalz. Rothbrauner Niederschlag. Leicht löslich in Wasser. — Baryumsalz. Orangefarbene Nadeln. Löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol.

6. 5-Benzolazo-1,4-Di-tert.-butylphenol(2) *s.* **Monophenylhydrazon des Di-tert.-butyl-p-Benzochinons,** *S. 525.*

H. *Derivate der Phenole $C_nH_{2n-12}O$ (*S. 1426—1440*).

Ueber Beziehungen zwischen den Hydrazonen der Naphtochinone und den Azoderivaten der Naphtole s. S. 524.

I. *Derivate der Naphtole (*S. 1426—1440*).

2,4'-Dioxy-1,1'-Azonaphtalin, α-Naphtolazo-β-Naphtol $C_{20}H_{14}O_2N_2 = HO.C_{10}H_6.N_2.C_{10}H_6.OH$. Violettrothe Säulen. Schmelzp.: 228—229°. Sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren, löslich in conc. Schwefelsäure mit violetter Farbe (Niementowski, *C.* **1902** II, 938).

***Benzolazonaphtol** $C_{16}H_{12}ON_2 = C_6H_5.N:N.C_{10}H_6.OH$ (*S. 1427—1429*). a) ***Benzolazo-α-Naphtol, 4-Benzolazonaphtol(1)** (*S. 1427—1428*). *B.* Bei der Verseifung von α-Naphtochinon-Benzoylphenylhydrazon (S. 525) mit alkoholischem Kali (Mc Pherson, *Am.* **22**, 376). — Wird durch Brom bei Abwesenheit starker Säuren im Naphtalinkern substituirt (Hewitt, Auld, *Soc.* **81**, 176).

***Aethyläther** $C_{18}H_{16}ON_2 = C_6H_5.N:N.C_{10}H_6.O.C_2H_5$ (*S. 1427*). Ueber das Verhalten bei der |Reduction mit $SnCl_2$ und HCl| vgl. ferner: Jacobson, Turnbull, *B.* **31**, 893, 895.

Benzyläther $C_{23}H_{18}ON_2 = C_6H_5.N:N.C_{10}H_6.O.CH_2.C_6H_5$. *B.* Eine alkoholische Lösung von 5 g Benzolazo-α-Naphtol wird mit 1,6 g Natron und 5 g Benzylchlorid 5 Stunden erhitzt (Mc Ph., *Am.* **22**, 380). — Rubinrothe monokline Krystalle aus Benzol-Ligroïn. Schmelzp.: 102°. Leicht löslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn. Wird beim Pulvern gelb.

***Acetat** $C_{18}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5.N:N.C_{10}H_6.O.CO.CH_3$ (*S. 1427—1428*). Bei vollständiger Reduction entsteht Anilin, bei partieller Benzolhydrazo-Naphtolacetat (S. 1094) (H., A., *Soc.* **81**, 172).

S. 1428, Z. 19 v. o. statt: „2261" lies: „2661".

b) ***Benzolazo-β-Naphtol** (*S. 1428—1429*). *B.* Aus Diazobenzolsäure oder deren O-Methylderivat (Hptw. Bd. IV, S. 1528—1529) beim Kochen mit β-Naphtol in benzolischer Lösung (in geringer Menge) (Bamberger, *B.* **30**. 1249). Bei der Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf β-Dinaphtylolmethan (Spl. Bd. II, S 610) (Moehlau, Strohbach, *B.* **33**, 805). — Schmelzp.: 128,5—129,5° (M., S.); 133° (Betti, Leoncini, *G.* **30** II, 166). Giebt mit $Na.OC_2H_5$ oder $K.OC_2H_5$ Salze von grünem Oberflächenschimmer, die durch Wasser sofort zersetzt werden (Farmer, Hantzsch, *B.* **32**, 3100). Durch Salpetersäure (D: 1,15) wird beim Erhitzen ca. $^1/_5$ der Verbindung in p-Nitrobenzolazo-β-Naphtol (Hptw. Bd. IV, S. 1431) und ca. $^4/_5$ in 1,6-Dinitronaphtol(2) (Spl. Bd. II, S. 524) übergeführt; bei Einwirkung von HNO_3 auf die Lösung des Naphtols in conc. Schwefelsäure entsteht p-Nitrobenzolazo-β-Naphtol. Mit Brom in Eisessig entsteht quantitativ p-Brombenzolazo-β-Naphtol (S. 1043); in Gegenwart von Natriumacetat aber tritt erst beim Erhitzen unter Druck auf 165—170° Reaction ein unter Bildung eines braunen Theers, aus dem in kleiner Menge eine bromärmere, krystallinische Verbindung vom Schmelzp.: 260° isolirt werden kann (H., A., *Soc.* **81**, 1202). Nimmt in verdünnter Benzollösung auf Zusatz von absolut ätherischer $FeCl_3$-Lösung sogleich eine intensive Violettfärbung an (Be., L., *G.* **30** II, 166). Wird durch siedende 50%ige Kalilauge in eine krystallinische, schwarze Masse verwandelt;

zieht man die schwarze Masse mit Ligroïn aus, so erhält man einen Rückstand vom Schmelzp.: 185—187°, welcher die gleiche Zusammensetzung wie das Benzolazo-β-Naphtol zeigt; krystallisirt man diese aus Alkohol, Benzol, Chloroform u. s. w. um, so erhält man rothe Nadeln vom Schmelzp.: 137°, die von Bz. und L. für ein Isomeres des gewöhnlichen Benzolazo-β-Naphtols gehalten werden. Verwendung für Schwefelfarbstoffe: Geigy & Co., D.R.P. 129495; *C.* **1902** I, 739.

c) *2-Benzolazonaphtol(1), β-Naphtochinon-Phenylhydrazon $HO.C_{10}H_6.N:N.C_6H_5 = C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}O\\ \vdots \\ N.NH.C_6H_5\end{smallmatrix} = O:C_{10}H_6:N.NH.C_6H_5$ (*S. 1429*).

S. 1429, Z. 20 v. o. statt: „verdünnten Alkalien" lies: concentrirten Alkalien".

O-Methylderivat $C_{17}H_{14}ON_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(OCH_3):C.N:N.C_6H_5\\ CH \quad\quad\quad CH\end{smallmatrix}$. *B.* Man giebt 2 g β-Naphtochinonphenylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 1429) und 3 g CH_3J zur methylalkoholischen Lösung von 0,5 g Natrium und kocht 5 Stunden (Mc P., *Am.* **22**, 383). — Gelbrothe Platten aus Alkohol. Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in Benzol und heissem Alkohol.

N-Methylderivat $C_{17}H_{14}ON_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO.C:N.N<\begin{smallmatrix}CH_3\\ C_6H_5\end{smallmatrix}\\ CH:CH\end{smallmatrix}$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 4 g aa-Methylphenylhydrazin-Sulfat (Hptw. Bd. IV, S. 657) in 500 ccm Wasser und 50 ccm Eisessig bei 70—80° mit 3 g β-Naphtochinon in wenig Alkohol und erhält 2 Stunden auf 80° (Mc P., *Am.* **22**, 384). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 134,5°. Sehr leicht löslich in Benzol, schwer in heissem Alkohol.

N-Benzoylderivat $C_{23}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO.C:N.N<\begin{smallmatrix}CO.C_6H_5\\ C_6H_5\end{smallmatrix}\\ CH:CH\end{smallmatrix}$. *B.* Entweder aus äquivalenten Mengen β-Naphtochinonphenylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 1429) und Benzoylchlorid mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung oder aus β-Naphtochinon und aa-Benzoylphenylhydrazin-Sulfat (Hptw. Bd. IV, S. 668) in alkoholischer Lösung (Mc P., *Am.* **22**, 382). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 191°. Schwer löslich in heissem Alkohol, leicht in Benzol. Giebt bei der Verseifung β-Naphtochinonphenylhydrazon.

***Chlorbenzolazonaphtol** $C_{16}H_{11}ON_2Cl$ (*S. 1429*). b) o-Chlorbenzolazo-β-Naphtol $ClC_6H_4.N_2.C_{10}H_6.OH$. Rothe Säulen. Schmelzp.: 163°. Löslich in organischen Solventien, unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren (Niementowski, *C.* **1902** II, 938).

c) m-Chlorbenzolazo-β-Naphtol $ClC_6H_4.N_2.C_{10}H_6.OH$. Rothe Blättchen. Schmelzpunkt: 158° (N., *C.* **1902** II, 938).

2,4-Dichlorbenzolazo-β-Naphtol $C_{16}H_{10}ON_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2.N:N.C_{10}H_6.OH$. Scharlachrothe Prismen. Schmelzp.: 190° (Orton, *P. Ch. S.* Nr. 268.

***Verbindungen** $C_{16}H_{11}ON_2Br$ (*S. 1429*). a) *p-Brombenzolazo-α-Naphtol $C_6H_4Br.N:N.C_{10}H_6.OH$ (*S. 1429*). Schmelzp.: 226° (uncorr.) (Hewitt, Auld, *Soc.* **81**, 176).

Acetylderivat $C_{18}H_{13}O_2N_2Br = BrC_6H_4.N:N.C_{10}H_6.O.CO.CH_3$. Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 141° (corr.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich löslich in Aceton, schwer in Alkohol (H., A., *Soc.* **81**, 176).

b) *p-Brombenzolazo-β-Naphtol $C_6H_4Br.N:N.C_{10}H_6.OH$ (*S. 1429*). *B.* Durch Kuppelung von p-Bromdiazobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1521) und β-Naphtol (H., A., *Soc.* **81**, 1205). — Schmelzp.: 170° (uncorr.).

Acetylderivat $C_{18}H_{13}O_2N_2Br = C_{16}H_{10}ON_2Br(C_2H_3O)$. Dunkelrothe Nadeln. Schmelzpunkt: 136° (H., A.).

Benzoylderivat $C_{23}H_{15}O_2N_2Br = C_{16}H_{10}ON_2Br(C_7H_5O)$. Dunkelrothe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp: 157° (H., A.).

d) o-Brombenzolazo-α-Naphtol $C_6H_4Br.N:N.C_{10}H_6.OH$. *B.* Aus diazotirtem o-Bromanilin und α-Naphtol (H., A., *Soc.* **81**, 175). — Krystalle aus Eisessig. Schmelzpunkt: 183° (corr.).

Acetylderivat $C_{18}H_{13}O_2N_2Br = BrC_6H_4.N:N.C_{10}H_6.O.CO.CH_3$. Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 123° (H., A., *Soc.* **81**, 176).

e) m-Brombenzolazo-α-Naphtol $BrC_6H_4.N:N.C_{10}H_6.OH$. Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 211° (uncorr.) (H., A., *Soc.* **81**, 176).

Acetylderivat $C_{18}H_{13}O_2N_2Br = BrC_6H_4.N:N.C_{10}H_6.O.CO.CH_3$. Schmelzp.: 112° (H., A., *Soc.* **81**, 176).

f) Benzolazo-Brom-α-naphtol. *Wahrscheinlich verschieden von der im Hptw. Bd. IV, S. 1429 sub c) aufgeführten Verbindung.* *B.* Man löst gleiche Mengen von Benzolazo-α-Naphtol (S. 1042) und geschmolzenem Natriumacetat in 10 Thln. Eisessig,

fügt die berechnete Menge Brom in Essigsäure gelöst hinzu und lässt unter öfterem Schütteln stehen, bis die Farbe des Broms verschwunden ist (H., A., *Soc.* **81**, 174). — Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 196°. Sehr leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol, Aether und CS_2, unlöslich in Ligroïn. Bei Reduction mit Sn + HCl entsteht Anilin.

Aethyläther $C_{18}H_{15}ON_2Br = C_6H_5.N:N.C_{10}H_5Br.O.C_2H_5$. Dunkelgefärbtes Pulver. Schmelzp.: 220° (uncorr.) Sehr leicht löslich in Essigsäure, löslich in Chloroform, unlöslich in den meisten anderen Lösungsmitteln in der Kälte (H., A., *Soc.* **81**, 175).

Acetylderivat $C_{18}H_{13}O_2N_2Br = C_6H_5.N:N.C_{10}H_5Br.O.CO.CH_3$. Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 146° (corr.) (H., A., *Soc.* **81**, 175).

g) o-Brombenzolazo-β-Naphtol $C_6H_4Br.N:N.C_{10}H_6.OH$. Bräunliche Platten aus Benzol. Schmelzp.: 165°. Leicht löslich in CS_2, ziemlich löslich in Aether und Ligroïn, schwer in Alkohol (H., A., *Soc.* **81**, 1206).

Acetylderivat $C_{18}H_{13}O_2N_2Br = C_{16}H_{10}ON_2Br(C_2H_3O)$. Braune Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 157° (H., A.).

h) m-Brombenzolazo-β-Naphtol $C_6H_4Br.N:N.C_{10}H_6.OH$. Rothe Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 172° (H., A., *Soc.* **81**, 1206).

Acetylderivat $C_{18}H_{13}O_2N_2Br = C_{16}H_{10}ON_2Br(C_2H_3O)$. Krystalle aus Eisessig. Schmelzpunkt: 88° (H., A.).

Benzoylderivat $C_{23}H_{15}O_2N_2Br = C_{16}H_{10}ON_2Br(C_7H_5O)$. Dunkelrothe Prismen. Schmelzp.: 159° (H., A.).

2,4,6-Tribrombenzolazo-β-Naphtol $C_{16}H_9ON_2Br_3 = C_6H_2Br_3.N:N.C_{10}H_6.OH$. Schmelzp.: 173—174° (ORTON, *P. Ch. S.* Nr. 268).

Pentabrom-Benzolazo-β-naphtol $C_{16}H_7ON_2Br_5$. *B.* Bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf die gut gekühlte Eisessiglösung des Benzolazo-β-Naphtols vom Schmelzp.: 187° (vgl. S. 1048) (BETTI, LEONCINI, *G.* **30** II, 173). — Rothe Masse aus Benzol. Schmelzp.: ca. 250°.

Heptabrom-Benzolazo-β-naphtol $C_{16}H_5ON_2Br_7$. *B.* Bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf die gut gekühlte Eisessiglösung des gewöhnlichen Benzolazo-β-Naphtols (Schmelzp.: 133°) (S. 1042) (B., L., *G.* **30** II, 172). — Rothbraune krystallinische Masse aus Benzol. Schmelzp.: 210—215°.

***Nitrobenzolazonaphtol** $C_{16}H_{11}O_3N_3$ (*S. 1430—1431*). Ueber das Verhalten von Nitronaphtolen gegen Benzoldiazoniumchlorid vgl.: ALTSCHUL, *Ch. Z.* **22**, 116.

p-Aminobenzolazo-α-Amino-β-äthoxynaphtalin $C_{18}H_{18}ON_4$ =

$NH_2.C_6H_4.N:N.C_{10}H_5(NH_2).O.C_2H_5$. *B.* Man kuppelt p-Nitrodiazobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1524) mit α-Amino-β-Naphtoläther und reducirt das Kuppelungsproduct mit Schwefelalkali (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 72393; *Frdl.* III, 734). — Verwendung zur Darstellung direct färbender Trisazofarbstoffe: A.-G. f. A.

S. 1431, Z. 24 v. u. statt: „121" lies: „12".

***Sulfonsäuren des Benzolazonaphtols** $C_{16}H_{12}O_4N_2S$ (*S. 1431—1432*). c) *p-Benzolsulfonsäureazo-α-Naphtol $HO_3S.C_6H_4.N:N.C_{10}H_6.OH$ (*S. 1431*). Oxydation: WITT, DEDICHEN, *B.* **30**, 2664.

e) *p-Benzolsulfonsäureazo-β-Naphtol (*S. 1432, Z. 3 v. o.*). Die freie Säure erhält man durch 10 Minuten langes Erhitzen von 200 g reinen Natriumsalzes mit 4 L. 20%iger Salzsäure am Rückflusskühler und Krystallisation aus Alkohol + Aether in rothbraunen Nadeln, die 4 Mol. Krystallwasser enthalten (SISLEY, *Bl.* [3] **25**, 864). Sie ist sehr leicht löslich in Wasser, wird durch Mineralsäuren aus der Lösung gefällt, verliert bei 120° ihr Krystallwasser und ist dann sehr hygroskopisch. Sehr energische Säure, zersetzt selbst in Gegenwart ziemlich grosser Mengen von Mineralsäure die Mineralsalze unter Bildung des betreffenden Metallsalzes. Bromirung: vgl. Soc. St. Denis, D.R.P. 26642; *Frdl.* I, 546. — $Na.C_{16}H_{11}O_4N_2S$. 100 ccm Wasser von 19° lösen 1,956 g. — $Na.C_{16}H_{11}O_4N_2S + 2,5H_2O$. Gelbe Blättchen (aus 93%igem Alkohol). 100 ccm Wasser von 19° lösen 3,201 g (berechnet als wasserfreies Salz) — $Na.C_{16}H_{11}O_4N_2S + 5H_2O$. Hellgelbe Nadeln aus (1,5%iger NaCl-Lösung). 100 ccm Wasser von 19° lösen 4,116 g (berechnet als wasserfreies Salz). — $2Mg(C_{16}H_{11}O_4N_2S)_2.5H_2O$. Hellgelbe Nadeln aus Wasser. 100 ccm Wasser von 22° lösen 0,0125 g. — $2Ca(C_{16}H_{11}O_4N_2S)_2.5H_2O$. Orangerothe Nadeln aus Wasser. 100 ccm Wasser von 22° lösen 0,0323 g. — $2Fe(C_{16}H_{11}O_4N_2S)_2.5H_2O$. Gelbe Nadeln aus Wasser. 100 ccm Wasser von 22° lösen 0,0141 g. — Anilinsalz $C_6H_7N.C_{16}H_{12}O_4N_2S$. Gelbe Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Krystallisirt anscheinend in 2 Formen (OPPERT, *Bl.* [3] **25**, 868). 100 ccm Wasser von 24° lösen 0,0508 g.

***Nitrobenzolazonaphtoldisulfonsäuren** (*S. 1433*) condensiren sich mit den entsprechenden Aminoazoverbindungen in ätzalkalischer Lösung zu substantiven Farbstoffen (Soc. St. Denis, D.R.P. 99040; *Frdl.* **V**, 602).

Chlornitrobenzolazo-β-Naphtoldisulfonsäure $C_{16}H_{10}O_9N_3ClS_2 = Cl^2C_6H_3(NO_2)^4(N:N)^1.C_{10}H_4(SO_3H)_2^{3,6}(OH)^2$. *B.* Aus diazotirtem 2-Chlor-4-Nitranilin (Spl. Bd. II, S. 143) und G-Säure (Spl. Bd. II, S. 584) (P. COHN, *C.* **1902** I, 752). — Scharlachrothe Nadeln. — $Na_2.C_{16}H_8O_9N_3ClS_2$. Orangerothe Nadeln.

***p-Anilinazo-β-Naphtoldisulfonsäure** $C_{16}H_{13}O_7N_3S_2 = H_2N.C_6H_4.N:N.C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$ (*S. 1433*). Aehnliche Farbstoffe vgl.: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 42011, 42814; *Frdl.* II, 444, 446.

p-Amino-m-nitrobenzolazo-β-Naphtoldisulfonsäure(3,6) $C_{16}H_{12}O_9N_4S_2 = (NH_2)(NO_2)C_6H_3.N:N.C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$]. *B.* Aus 2-Nitro-1-Amino-4-Benzoldiazoniumchlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1527, Z. 29 v. u.) und 2-naphtol-3,6-disulfonsaurem Natrium (Spl. Bd. II, S. 534) (BÜLOW, MANN, *B.* **30**, 986). — $Na_2.C_{16}H_{10}O_9N_4S_2$. Grünschillernde, im durchfallenden Lichte dunkelblaue, in Wasser mit bräunlichrother Farbe lösliche Nadeln.

*Disazoverbindungen (*S. 1433–1435*). ***α-Naphtoldisazobenzol** $C_{22}H_{16}ON_4 = (C_6H_5.N:N)_2^{2,4}C_{10}H_5(OH)^1$ (*S. 1433*). Ueberführung in Induline durch Schmelzen mit p-Phenylendiamin: HOFFMANN, D.R.P. 59139; *Frdl.* III, 350.

Chlorbenzol-Disazo-m-Chlorbenzol-β-Naphtol $C_{22}H_{14}ON_4Cl_2$ =

Cl-C_6H_4·N:N·C_6H_3(Cl)·N:N.$C_{10}H_6$.OH. Scharlachrothe, mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 226°. Sehr wenig löslich in organischen Solventien, nur in Eisessig und Toluol etwas leichter löslich, löslich in conc. Schwefelsäure mit bläulichgrüner Farbe (NIEMENTOWSKI, *C.* **1902** II, 938).

Nitrobenzol-Disazo-β-Naphtoldisulfonsäure(3,6) $C_{26}H_{17}O_{16}N_5S_4 = NO_2.C_6H_3[N_2.C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2]_2$. *B.* Durch Combination von diazotirter p-Amino-m-nitrobenzolazo-β-Naphtoldisulfonsäure(3,6) (s. o.) mit R-Säure (Spl. Bd. II, S. 534) (BÜLOW, MANN, *B.* **30**, 986). — $Na_4.C_{26}H_{13}O_{16}N_5S_4$. Färbt ungebeizte Baumwolle blau.

***Toluolazonaphtol** $C_{17}H_{14}ON_2 = CH_3.C_6H_4.N:N.C_{10}H_6.OH$ (*S. 1435*).

S. 1435, Z. 5–6 v. o. statt: „o-Toluolazo(2)-α-Naphtol" lies: „o-Toluolazo(4)-α-Naphtol".

c) m-Toluolazo-β-Naphtol. Hellrothe Nadeln. Schmelzp.: 141°. Löslich in organischen Solventien und in conc. Schwefelsäure mit violettrother Farbe, sehr wenig löslich in Alkalilaugen (NIEMENTOWSKI, *C.* **1902** II, 938).

S. 1436, Z. 9 v. o. statt: „155°" lies: „150°".

3,5-Dibrom-p-toluolazo-β-Naphtol $C_{17}H_{12}ON_2Br_2 = C_7H_5Br_2.N:N.C_{10}H_6.OH$. Scharlachrothe Prismen. Schmelzp.: 141° (OSTON, *P. Ch. S.* Nr. 268.

S. 1436, Z. 15 v. u. die Structurformel muss lauten: „$HO.C_{10}H_6.N_2^2.C_6H_4.CH_2^1.NH.C_6H_5$".

S. 1436, Z. 5 v. u. statt: „$C_{23}H_{20}N_4O_2$" lies: „$C_{24}H_{20}N_4O_2$".

„**β-Naphtolazo-o-Benzylthiotetrahydrochinazolin**" $C_{25}H_{20}ON_4S$ = *s. Hptw. Bd. IV, S. 1492.*

C_6H_4<(NH.CS.N(–CH_2.C_6H_4.N:N.$C_{10}H_6$(OH))–CH_2) [Stellungen: 1 = CH_2, 2 = N]

Xylolazonaphtol $C_{18}H_{16}ON_2$. a) a-m-Xylolazo-β-Naphtol $(CH_3)_2C_6H_3.N_2.C_{10}H_6OH$. Rothe Nadeln. Schmelzp.: 166°. Löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren, löslich in conc. Schwefelsäure mit dunkelkirschrother Farbe (NIEMENTOWSKI, *C.* **1902** II, 938).

b) p-Xylolazo-β-Naphtol $(CH_3)_2C_6H_3.N:N.C_{10}H_6.OH$. Grünschimmernde Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 150–151° (BAMBERGER, DESTRAZ, *B.* **35**, 1880).

***Xylolsulfonsäureazonaphtol** $C_{18}H_{16}O_4N_2S$ (*S. 1437*). c) m-Xylolsulfonsäure(5)-Azo(4)-β-Naphtol:

CH_3·C_6H_2(CH_3)(SO_3H)·N:N.$C_{10}H_6$.OH.

B. Aus 4-Diazo-1,3-Dimethylbenzolsulfonsäure(5) (Spl. zu Bd. IV, S. 1539) und β-Naphtol in alkalischer Lösung (JUNGHAHN, *B.* **35**, 3765). — Goldgelbe Blättchen. Etwas löslich in heissem Wasser. Färbt Wolle orangegelb. — $Na.C_{18}H_{15}O_4N_2S + 3H_2O$. Orangegelbe Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser.

Nitroxylolsulfonsäureazo-β-Naphtol $C_{18}H_{15}O_6N_3S$ = *B.* Aus 4-Diazo-6-Nitro-1,3-Dimethylbenzolsulfonsäure(5) (Spl. zu Bd. IV, S. 1539) und β-Naphtol in alkalischer Lösung (J., *B.* **35**, 3766). — Ziegelrothe Nadeln (aus heissem Wasser) mit 5 Mol. H_2O. Färbt sich beim Erhitzen auf 120—125° schwarz, metallisch glänzend. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol. Färbt Wolle gelbstichig orange.

CH_3
$CH_3 \cdot C_6H \cdot N:N.C_{10}H_6.OH.$
NO_2 SO_3H

ar-Tetrahydro-β-naphtalinazo-β-Naphtol $C_{20}H_{18}ON_2 = C_{10}H_{11}.N_2.C_{10}H_6.OH$. *B.* Aus diazotirtem ar-Tetrahydro-β-Naphtylamin (Spl. Bd. II, S. 328) und β-Naphtol (Smith, *Soc.* **81**, 903). — Scharlachrothe, grün schimmernde Krystalle. Schmelzp.: 153°. Unlöslich in Natronlauge, schwer löslich in Alkohol. Giebt mit conc. Schwefelsäure scharlachrothe Färbung.

***Naphtalinazonaphtol, Oxyazonaphtalin** $C_{20}H_{14}ON_2 = C_{10}H_7.N:N.C_{10}H_6.OH$ (*S. 1438*). a) *α-Naphtalinazo-α-Naphtol (*S. 1438*). *B.* }... (Frankland, *Soc.* ...|; vgl. auch Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 5411; *Frdl.* I, 359).

b und c) *Die im Hptw. unter b und c) aufgeführten beiden Verbindungen sind identisch.*

d) *β-Naphtalinazo-β-Naphtol (*S. 1438*). *B.* }.... (Nietzki, Goll ....|; vgl. auch Bad. Anil- u. Sodaf., D.R.P. 5411; *Frdl.* I, 359).

1-Chlornaphtalin-2-Azo-β-naphtol $C_{20}H_{13}ON_2Cl$ = *B.* Aus 1-Chlornaphtalin-2 Diazoniumchlorid (vgl. Spl. zu Bd. IV, S. 1540) und β-Naphtol in alkalischer Lösung (Morgan, *Soc.* **81**, 1381. — Dunkelrothe Prismen mit broncefarbigem Reflex aus Aethylacetat. Schmelzp.: 234°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol. Giebt mit conc. Schwefelsäure bläulich purpurrothe Färbung.

Cl
HO·
·N:N—

***Naphtalinsulfonsäureazonaphtol** $C_{20}H_{14}O_4N_2S = HO_3S.C_{10}H_6.N:N.C_{10}H_6.OH$ (*S. 1438*). a) *Farbstoff aus 1-Naphtylaminsulfonsäure(4) und β-Naphtol (*S. 1438, Z. 13 v. u.*) *B.* |.... (Griess, *B.* **11**, 2199}; vgl. auch Bad. Anilin- und Sodaf., D.R.P. 5411; *Frdl.* I, 359—361). — 2,6 g lösen sich in 100 Thln. siedendem Wasser (Georgievics, *M.* **21**, 836, 845).

b) Farbstoff aus 1-Naphtylaminsulfonsäure(2) und β-Naphtol. Nadeln (aus Alkohol durch Salzsäure). Im auffallenden Lichte grünglänzend, im durchfallenden Lichte rubinroth. 0,14 g lösen sich in 100 Thln. siedendem Wasser (G., *M.* **21**, 833, 845).

c) Farbstoff aus 1-Naphtylaminsulfonsäure(3) und β-Naphtol. Dunkle, radial gruppirte Nadeln (aus Alkohol durch Salzsäure). 0,4—0,7 g lösen sich in 100 Thln. siedendem Wasser (G., *M.* **21**, 834, 845.)

d) Farbstoff aus 1-Naphtylaminsulfonsäure(5) und β-Naphtol. 13 g lösen sich in 100 Thln. siedendem Wasser (G., *M.* **21**, 837, 845).

e) Farbstoff aus 1-Naphtylaminsulfonsäure (6) und β-Naphtol. Kupferrothe Blättchen (aus Alkohol durch Salzsäure). 0,5 g lösen sich in 100 Thln. siedendem Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (G., *M.* **21**, 838, 845).

f) Farbstoff aus 1-Naphtylaminsulfonsäure(7) und β-Naphtol. Goldglänzende Nadeln (aus Alkohol durch Salzsäure). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (G., *M.* **21**, 840, 845).

g) Farbstoff aus 1-Naphtylaminsulfonsäure(8) und β-Naphtol. Dunkelbraune, glänzende Krystalle. 0,21 g lösen sich in 100 Thln. siedendem Wasser (G., *M.* **21**, 841, 845).

α-Naphtalinazo-β-Naphtoldisulfonsäure(6, 8) Ponceau 6 R. $C_{20}H_{14}O_7N_2S_2 + 9H_2O = C_{10}H_7.N:N.C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2 + 9H_2O$. Rubinrothe Krystalle mit braunrothen Reflexen. Leicht löslich im Wasser; die Löslichkeit wird durch die Gegenwart von Mineralsäuren ziemlich vermindert. Sehr energische Säure; zersetzt selbst in Gegenwart grosser Mengen von Mineralsäure die Mineralsalze unter Bildung des betreffenden Metallsalzes (Sisley, *Bl.* [3] **25**, 873). — $Na_2.C_{20}H_{12}O_7N_2S_2 + 7H_2O$. Braunrothe Krystalle (aus verdünntem Alkohol). 100 ccm Wasser von 23° lösen 5,57 g. — $Ca\,C_{20}H_{12}O_7N_2S_2 + 7H_2O$. Mikroskopische braungelbe Prismen. 100 ccm Wasser von 23° lösen 0,0431 g. — $Ba.C_{20}H_{12}O_7N_2S_2 + 7H_2O$. Braunrothe mikroskopische Nadeln. — $Fe.C_{20}H_{12}O_7N_2S_2 + 7H_2O$. Braunrothe Nadeln.

Biphenyldisazo-α-Naphtol $C_{32}H_{22}O_2N_4 = [HO.C_{10}H_6.N:N.C_6H_4—]_2$. *B.* Durch Hineinfiltriren einer Tetrazobiphenylchloridlösung (Hptw. Bd. IV, S. 1548, Z. 19 v. o.) in eine kalte alkoholische Lösung von α-Naphtol (Möhlau, Kegel, *B.* **33**, 2869). — Grünglänzende

prismatische Krystalle aus Pyridin. Erweicht gegen 200°, schmilzt bei 209—210°. Schwer löslich in Aether und Benzol, etwas leichter in Alkohol, ziemlich leicht in Aceton mit gelblichrother Farbe. Lösung in conc. Schwefelsäure blau, in verdünnten Alkalien bordeauxroth.

β-Naphtol-Disazo-biphenyldisulfonsäure $C_{22}H_{14}O_7N_4S_2$ = (Naphthalinring mit —$N_2.C_6H_3.SO_3H$, ·OH, —$N_2.C_6H_3.SO_3H$) ? *B.* Aus alkalischer β-Naphtollösung und 4,4'-Tetrazobiphenyldisulfonsäure (2,2') (Hptw. Bd. IV, S. 1543) (Elbs, Wohlfahrt, *J. pr.* [2] **66**, 573). — Leicht löslich in verdünnten Alkalien und Säuren. Die alkalische Lösung ist gelbroth, die saure blauroth. — $Ba.C_{22}H_{12}O_7N_4S_2$. Schwer löslich in Wasser.

Biphenyldisulfonsäure-Disazo-α-naphtolsulfonsäure(4) $C_{32}H_{22}O_{14}N_4S_4$ = $[-C_6H_3(SO_3H).N:N.C_{10}H_5(OH)(SO_3H)]_2$. *B.* Aus 4,4'-Tetrazobiphenyldisulfonsäure(2,2') (Hptw. Bd. IV, S. 1543) und 1,4-Naphtolsulfonsäure (Spl. Bd. II, S. 510) (E., W., *J. pr.* [2] **66**, 574). — Natriumsalz. In Wasser mit rother Farbe sehr leicht löslich. — $Ba_2.C_{32}H_{18}O_{14}N_4S_4$. Dunkelrothes Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser.

Biphenyldisulfonsäure-Disazo-β-naphtoldisulfonsäure (3, 6) $C_{32}H_{22}O_{20}N_4S_6$ = $[-C_6H_3(SO_3H).N:N.C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2]_2$. *B.* Aus 4,4'-Tetrazobiphenyldisulfonsäure(2,2') (Hptw. Bd. IV, S. 1543) und R-Säure (Spl. Bd. II, S. 534) (E., W., *J. pr.* [2] **66**, 574). — Natriumsalz. Roth. Leicht löslich in Wasser. — $Ba_3.C_{32}H_{16}O_{20}N_4S_6$. Rothes Krystallpulver. Sehr wenig löslich in Wasser.

β-Naphtol-Disazo-bitolyldisulfonsäure $C_{24}H_{18}O_7N_4S_2$ = (Naphthalinring mit —$N_2.C_6H_2(CH_3).SO_3H$, ·OH, —$N_2.C_6H_2(CH_3).SO_3H$). *B.* Aus Tetrazobitolyldisulfonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1543, Z. 3 v. u.) und β-Naphtolnatrium (Elbs, Wohlfahrt, *J. pr.* [2] **66**, 255). Blaurother Niederschlag (aus dem Natriumsalz durch verdünnte Salzsäure). Schwer löslich in Wasser. — Natriumsalz. Rother Niederschlag. — $Ba.C_{24}H_{16}O_7N_4S_2$. Rothes Pulver. Fast unlöslich in Wasser.

S. 1440, Z. 4 v. o. statt: „$C_{18}H_{10}N_2O_3$" lies: „$C_{18}H_{16}N_2O_2$".

o-Oxybenzolazo-β-Naphtol $C_{16}H_{12}O_2N_2$ = $HO.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.OH$. Dunkelrothe Krystalle (aus Essigester). Schmelzp.: 193°. Löslich in organischen Solventien, in verdünnter Alkalilauge mit weinrother und in conc. Schwefelsäure mit violetter Farbe (Niementowski, *C.* **1902** II, 938).

p-Oxybenzolazo-β-Naphtol $C_{16}H_{12}O_2N_2$ = $HO.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.OH$. Indischrothe Kryställchen. Schmelzp.: 194°. Löslich in organischen Solventien, in verdünnter Alkalilauge mit weinrother und in conc. Schwefelsäure mit violetter Farbe (N., *C.* **1902** II, 938).

p-Toluolsulfonsäurephenylesterazo-β-Naphtol $C_{23}H_{18}O_4N_2S$ = $C_7H_7.SO_2.O^1.C_6H_4.N^4:N.C_{10}H_6.OH$. Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 157—157,5°. Leicht löslich in Chloroform, heissem Alkohol, Benzol und Aceton (Bamberger, Rising, *B.* **34**, 238).

3,5-Dibrom-2-oxybenzolazo-β-Naphtol $C_{16}H_{10}O_2N_2Br_2$ = $HO.C_6H_2Br_2.N:N.C_{10}H_6.OH$. Kupferrothe Platten. Schmelzp.: 214—215° (Orton, *P. Ch. S.* Nr. 266).

4-Nitro-2-methoxybenzolazo-β-Naphtol $C_{17}H_{13}O_4N_3$ = $CH_3.O.C_6H_3(NO_2).N:N.C_{10}H_6.OH$. Rothe, metallglänzende Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 269°. In alkoholischer Natronlauge und in conc. Schwefelsäure violett löslich. Lässt sich mittels Schwefelammoniums zur entsprechenden Aminoazoverbindung (S. 1048) reduciren (Meldola, Eyre, *P. Ch. S.* Nr. 238).

Dinitro-p-methoxybenzolazo-β-Naphtol $C_{17}H_{12}O_6N_4$ =

NO_2 NO_2

$CH_3.O\cdot\langle\ \rangle\cdot N:N.C_{10}H_6.OH$. *B.* Durch Diazotirung von 2,3-Dinitro-p-Anisidin (Hptw. Bd. II, S. 735, Z. 28 v. o.) in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von HNO_3 oder H_2SO_4 und Behandlung des entstehenden Diazoniumsalzes in alkalischer Lösung mit β-Naphtol (M., E., *Soc.* **81**, 994). — Röthlichbraune Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 277—278°. Rubinroth im durchfallenden Licht. Unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in alkoholischer Kalilauge mit weinrother, in conc. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe. Besitzt keinen Phenolcharakter.

Chlornitro-p-methoxybenzolazo-β-Naphtol $C_{17}H_{12}O_4N_3Cl$ =

NO_2 Cl

$CH_3O\cdot\langle\ \rangle\cdot N:N.C_{10}H_6.OH$. *B.* Durch Diazotirung von 2,3-Dinitro-p-Anisidin (Hptw. Bd. II, S. 735, Z. 28 v. o.) in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von conc. Salz-

säure und Vereinigung des entstehenden Chlornitrodiazoniumsalzes mit β-Naphtol (M., E., *Soc.* **81**, 995). — Rothe bis röthlichbraune Nadeln. Schmelzp.: 249—250°. Löslich in heissem Alkohol, Eisessig und Toluol mit rother Farbe, in alkoholischer Kalilauge mit orangerother, in conc. Schwefelsäure mit röthlichvioletter, beim Verdünnen roth werdender Farbe. Besitzt keinen Phenolcharakter.

4-Amino-2-methoxybenzolazo-β-Naphtol $C_{17}H_{15}O_2N_3 = CH_3.O.C_6H_3(NH_2).N:N.C_{10}H_6.OH$. *B.* Durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung (S. 1047) mittels Schwefelammoniums (Meldola, Eyre, *P. Ch. S.* Nr. 238). — Broncеglänzende Schuppen. Schmilzt oberhalb 300°. Die rothe alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Salzsäure orange.

2-Methoxy-4-oxy-5-nitrobenzolazo-β-Naphtol $C_{17}H_{13}O_5N_3 = (CH_3.O)(HO)C_6H_2(NO_2).N:N.C_{10}H_6.OH$. *B.* Aus Anhydro-3-Methoxy-6-Nitro-4-Diazophenol (Spl. zu Bd IV, S. 1552) und β-Naphtol in alkalischer Lösung (Meldola, Wechsler, *Soc.* **77**, 1173; M., Eyre, *P. Ch. S.* Nr. 238). — Broncegrüne Schuppen (aus siedendem Anilin). Zersetzt sich bei 240—250°. Fast unlöslich in Alkohol. Löst sich in kaltem wässerigen Alkali mit dunkelweinrother Farbe, ist durch Säuren unverändert fällbar (M., E.).

β-Naphtolazoverbindung des Mercaptothiobiazol-Aminophenylsulfids (vgl. S. 312) $C_{18}H_{12}ON_4S_3 = \frac{N \quad N}{HS.C.S.C.S.C_6H_4.N:N.C_{10}H_6.OH}$. Kugelige zinnoberrothe Aggregate aus Chloroform-Alkohol. Schmelzp.: 222°. Schwer löslich in Alkohol und Aether (Busch, Ziegele, *J. pr.* [2] **60**, 51).

β-Naphtolazo-1,4-Diphenyl-5-Thiotriazolon-3-Thiobenzol $C_{30}H_{21}ON_5S_2$ =

$C_6H_5.N—N$
SC $\quad$ C.S.$C_6H_4.N:N.C_{10}H_6.OH$. *B.* Aus dem diazotirten S-p-Aminophenyläther des
$\quad N.C_6H_5$

1,4-Diphenyltriazolthion(5)-ols(3) (S. 750) und β-Naphtol (Busch, Wolpert, *B.* **34**, 312). — Orangerothe Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 243°. Lösung in conc. Schwefelsäure carmoisinroth.

Azoderivate von Thionaphtolen. **Phenyldithiobiazolon-thio-α-naphtalinazo-β-Naphtol** $C_{28}H_{18}ON_4S_3 = \frac{C_6H_5.N—N}{CS.S.C.S^1.C_{10}H_6.N_2^4.C_{10}H_6.OH}$. *B.* Durch Diazotiren von Phenyldithiobiazolon-Thio-α-aminonaphtalin (S. 445) und Kuppeln mit β-Naphtol (Busch, Wolff, *J. pr.* [2] **60**, 195). — Bordeauxrothe Nadeln (aus Eisessig oder Benzol). Schmelzpunkt: 221—222°.

Phenyldithiobiazolon-thio-β-naphtalinazo-β-Naphtol $C_{28}H_{18}ON_4S_3 = \frac{C_6H_5.N—N}{CS.S.C.S^1.C_{10}H_6.N_2^2.C_{10}H_6.OH}$. *B.* Aus Phenyldithiobiazolon-Thio-β-aminonaphtalin (S. 445) durch Diazotiren und Kuppeln mit β-Naphtol (B., W., *J. pr.* [2] **60**, 195). — Zinnoberrothe Nädelchen aus Chloroform-Alkohol. Schmelzp.: 199—200°.

Hα. Derivat des Oxybiphenyls $C_{12}H_{10}O = C_6H_5.C_6H_4.OH$.

Benzolazo-p-Oxybiphenyl $C_{18}H_{14}ON_2 = C_6H_5.N:N^3.C_6H_3(OH)^4.C_6H_5^1$. *B.* Aus p-Oxybiphenyl (Hptw. Bd. II, S. 894—895) und Benzoldiazoniumchlorid (Hirsch, D.R.P. 58295; *Frdl* III, 25). — Gelbe Nadeln aus Eisessig.

p-Oxybiphenyl-p'-Azo-2-Nitrophenol $C_{18}H_{13}O_4N_3 = HO.C_6H_4.C_6H_4.N:N^4.C_6H_3(NO_2)^2.OH^1$. *B.* Durch Kochen des aus äquimolekularen Mengen Tetrazobiphenyl (Hptw. Bd. IV, S. 1543) und o-Nitrophenol (Spl. Bd. II, S. 376) in Sodalösung entstehenden Products mit Wasser (Täuber, D.R.P. 61571; *Frdl.* III, 799). — Hellgelbe Nädelchen aus Sprit. Schmelzp.: 200°.

Hβ. Derivate der Oxyphenanthrene $C_{14}H_{10}O = C_{14}H_9.OH$.

Benzolsulfonsäureazo-3-Oxyphenanthren $C_{20}H_{14}O_4N_2S = HO_3S.C_6H_4.N:N.C_{14}H_8.OH$. — $Na.C_{20}H_{13}O_4N_2S + H_2O$. *B.* Aus berechneten Mengen 3-Oxyphenanthren (Spl. Bd. II, S. 541) und p-Diazobenzolsulfonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1534—1535) in Gegenwart von Alkali (Werner, *A.* **321**, 295). Rothe Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Färbt Seide kirschroth und Wolle schmutzig braunroth.

10-Benzolazo-9-Oxyphenanthren s. **Phenanthrenchinonphenylhydrazon** *S. 525*.

K. *Derivate der Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$ (*S. 1440–1448*).

2. *Derivate des Resorcins (*S. 1441–1446*).

***Benzolazoresorcin, Dioxyazobenzol** $C_{12}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5.N:N.C_6H_3(OH)_2$ (*S. 1441 bis 1442*). b) *4-Azoderivat, 2,4 Dioxyazobenzol (*S. 1442*). Die *beiden Modificationen vom Schmelzp.: 170° und 161° sind nach ORNDORFF, THEBAUD, *Am* **26**, 160 stereoisomer und besitzen folgende Constitution:

$$\begin{matrix} C_6H_5.NH.\ddot{N} & \\ H\ddot{C}.C\text{——}\dot{C}O & \\ H\dot{C}.C(OH):\dot{C}H & \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} \ddot{N}.HN.C_6H_5 \\ H\ddot{C}.C\text{——}\dot{C}O. \\ H\dot{C}.C(OH):\dot{C}H \end{matrix}$$

Beide Modificationen sind wasserfrei und geben beim Umkrystallisiren aus Benzol das bei 170° schmelzende Product. Ueberführung in schwefelhaltige Baumwollfarbstoffe durch Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkali: VIDAL, D.R.P. 102069; *C.* **1899** I, 1230.

***Methyläther** $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_{12}H_9N_2O_2(CH_3)$ (*S. 1442*). Schmelzp.: 128° (O., TH., *Am.* **26**, 165).

***Aethyläther** $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_{12}H_9N_2O_2(C_2H_5)$ (*S. 1442*). Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, röthlichgelben Krystallen vom Schmelzp.: 88°, aus conc. Alkohol in bräunlichrothen kurzen Nadeln vom Schmelzp.: 87° (O., TH., *Am.* **26**, 162).

***Diacetylderivat** $C_{16}H_{14}O_4N_2 = C_{12}H_8N_2O_2(C_2H_3O)_2$ (*S. 1442*). Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in röthlichgelben Krystallen vom Schmelzp.: 106°, aus conc. Alkohol in gelben Krystallen vom Schmelzp.: 104° (O., TH., *Am.* **26**, 162). Durch Einwirkung von Phenylhydrazin entsteht das Diacetylderivat des Oxychinon-Bisphenylhydrazons (S. 525).

***Benzolazonitrosoresorcin** $C_{12}H_9O_3N_3 = C_6H_5.N_2.C_6H_2(NO)(OH)_2$ (*S. 1442*). *B.* [.... (KOSTANECKI ....]; D.R.P. 46479; *Frdl* II, 330).

***Benzolsulfonsäureazoresorcin** $C_{12}H_{10}O_5N_2S = HO_3S.C_6H_4.N:N.C_6H_3(OH)_2$ (*S. 1443*). b) *p-Benzolsulfonsäurederivat, Tropäolin O (*S 1443*). Stahlgraue Kryställchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Die Löslichkeit wird durch eine sehr geringe Menge Mineralsäure noch beträchtlich vermindert. Energische Säure; zersetzt die Mineralsalze unter Bildung des betreffenden Metallsalzes (SISLEY, *Bl* [3] **25**, 869). — $NH_4.C_{12}H_9O_5N_2S + 5H_2O$. Braune Blättchen. 100 ccm Wasser von 23° lösen 0,455 g. — $Na.C_{12}H_9O_5N_2S + 2\frac{1}{2}H_2O$. Braune, anscheinend trikline (OFFRET, *Bl.* [3] **25**, 870) Blättchen. 100 ccm Wasser von 23° lösen 0.422 g, 100 ccm Wasser von 100° 20 g. — $K.C_{12}H_9O_5N_2S + 5H_2O$. Braune Blättchen. 100 ccm Wasser von 23° lösen 0,178 g. — $Mg(C_{12}H_9O_5N_2S)_2.5H_2O$. Gelbbraune Blättchen. 100 ccm Wasser von 23° lösen 0,447 g. — $Ca(C_{12}H_9O_5N_2S)_2.2\frac{1}{2}H_2O$. Braune Blättchen. 100 ccm Wasser von 23° lösen 0,0821 g. — $Ba(C_{12}H_9O_5N_2S)_2.5H_2O$. Braune Blättchen. 100 ccm Wasser von 23° lösen 0,0642 g. — $Zn(C_{12}H_9O_5N_2S)_2.5H_2O$. Braungelbe mikroskopische Blättchen. 100 ccm Wasser von 23° lösen 0,0670 g. — $Pb(C_{12}H_9O_5N_2S)_2.5H_2O$. Braungelbe Blättchen. 100 ccm Wasser von 23° lösen 0,0553 g. — $Fe(C_{12}H_9O_5N_2S)_2.5H_2O$. Braune mikroskopische Blättchen. — $Cu(C_{12}H_9O_5N_2S)_2.5H_2O$. Braune mikroskopische Blättchen. 100 ccm Wasser von 23° lösen 0,0967 g. — Anilinsalz $C_6H_7N.C_{12}H_{10}O_5N_2S$. Braungelbe Blättchen. 100 ccm Wasser von 23° lösen 0,1112 g.

***Resorcindisazobenzol** $C_{18}H_{14}O_2N_4 = (C_6H_5.N:N)_2C_6H_2(OH)_2$ (*S. 1443–1444*). [*B.* .... (WALLACH, *B.* **15**, 24]; D.R.P. 18862; *Frdl.* **I**, 453).

Monomethyläther $C_{19}H_{16}O_2N_4$ = [Benzolring mit den Substituenten OH, $N_2.C_6H_5$, $O.CH_3$ und $N_2.C_6H_5$]

B. Aus Resorcinmonomethyläther und Benzoldiazoniumchlorid in Alkohol; man giesst die Lösung in eine alkoholische Natriumacetatlösung (ORNDORFF, THEBAUD, *Am.* **26**, 165). — Rothe Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). Schmelzp.: 189–190°.

Resorcindisazoanilin $C_{18}H_{16}O_2N_6 = (OH)_2C_6H_2(N_2.C_6H_4.NH_2)_2$. *B.* Durch alkalische Reduction der Disazoverbindung, die aus 2 Mol. p-Nitrodiazobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1524) und 1 Mol. Resorcin erhalten wird (SCHNEIDER, D.R.P. 98438; *Frdl.* **V**, 632). — Verwendung für Polyazofarbstoffe: SCH.

S. 1444, Z. 21 v. o. statt: „.... **4-Azoresorcin**" *lies*: „.... **4-Resorcin**".

Xylolsulfonsäureazo-Resorcin $C_{14}H_{14}O_5N_2S$ = $CH_3 \cdot$[Benzolring mit CH_3 und SO_3H]$\cdot N:N.C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus 4-Diazo-1,3-Dimethylbenzolsulfonsäure(5) (Spl. zu Bd. IV, S. 1539) und Resorcin in alkalischer Lösung (JUNGHAHN, *B.* **35**, 3766). — Röthlichbraune Blättchen. Färbt Wolle goldgelb.

Nitroresorcinmonomethylätherazo-β-Naphtol $C_{17}H_{13}O_5N_3$ = $CH_3.O\cdot C_6H(NO_2)(OH)\cdot N:N.C_{10}H_6.OH$. *B.* Durch Diazotirung von 2,3-Dinitro-p-Anisidin (Hptw. Bd. II, S. 785, Z. 28 v. o.) in Eisessig und Vereinigung des entstehenden Diazoniumsalzes mit alkalischer β-Naphtollösung (MELDOLA, EYRE, *Soc.* **81**, 998). — Granatrothe Tafeln oder orangefarbene Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 234–235°. Löslich in verdünnten wässerigen Alkalien mit violetter, in conc. Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Toluol mit orangerother Farbe. Die Lösung des Mononatriumsalzes ist violett, die des Dinatriumsalzes roth.

Resorcindisazo-Bitolyldisulfonsäure $C_{20}H_{18}O_8N_4S_2$ = $HO.C_6H_2(OH)(N_2.C_6H_3(CH_3).SO_3H)(N_2.C_6H_3(CH_3).SO_3H)$ (Bitolyl-Bindung). *B.* Aus Resorcin und Tetrazobitolyldisulfonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1543, Z. 8 v. u.) in schwach alkalischer Lösung (ELBS, WOHLFAHRT, *J. pr.* [2] **66**, 266). — $Ba.C_{20}H_{14}O_8N_4S_2$. Schwarzbraunes Pulver. Schwer löslich in Wasser.

L. *Derivate der Phenole $C_nH_{2n-12}O_2$ u. s. w. (*S. 1448–1450*).

I. *Derivate der Naphtendiole (*S. 1448–1450*).

***Benzolazonaphtendiol** $C_{16}H_{12}O_2N_2$ = $C_6H_5.N:N.C_{10}H_5(OH)_2$ (*S. 1448–1450*). d) 1-Benzolazo-2,3-Dioxynaphtalin. *B.* Durch Combination von 2,3-Dioxynaphtalin mit 1 Mol. Benzoldiazoniumchlorid (FRIEDLÄNDER, SILBERSTERN, *M.* **23**, 520). — Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. Die gelbbraune alkalische Lösung schlägt durch Säuren in ein gelbliches Roth um.

2-Benzolazo-1,8-Dioxynaphtalindisulfonsäure(3,6), Benzolazochromotropsäure $C_{16}H_{12}O_8N_2S_2$ = $C_6H_5.N:N.C_{10}H_3(OH)_2(SO_3H)_2$. Zur Constitution vgl.: HANTOWER, TÄUBER, *B.* **31**, 2158.

Ia. Derivat des Biphenols $C_{12}H_{10}O_2$ = $(HO)^3C_6H_4.C_6H_4(OH)^3$.

Bianisyldisazo-α-Naphtol $C_{34}H_{26}O_4N_4$ = $[HO.C_{10}H_6.N:N.C_6H_3(O.CH_3)-]_2$ oder $[O:C_{10}H_6.N.NH.C_6H_3(O.CH_3)-]_2$. *B.* Aus diazotirtem Dianisidin und α-Naphtol in kaltem Alkohol (MOHLAU, KEGEL, *B.* **33**, 2871). — Schwärzlichviolette Nädelchen (aus Aceton + Wasser). Erweicht bei 210°, schmilzt bei 218–219°.

Ib. Derivate des Dioxybinaphtyls $C_{20}H_{14}O_2$ = $(HO)^1C_{10}H_6^2.C_{10}H_6(OH)^1$.

4,4'-Bisbenzolazo-1,1'-Dioxybinaphtyl(2,2') $C_{32}H_{22}O_2N_4$ = $[HO.C_{10}H_5(N:N.C_6H_5)-]_2$ *und* Derivate *s. Hptw. Bd. IV, S. 1428; Berichtigung dazu im Spl. Bd. IV, S. 1042.*

2. *β-Dinaphtylolmethandisazobenzol $C_{33}H_{24}O_2N_4$ = $CH_2[C_{10}H_5(OH).N:N.C_6H_5]_2$

(*S. 1450*) (von ABEL) *ist zu streichen, weil als* **Benzolazo-β-Naphtol** (S. 1042) *erkannt* (MÖHLAU, STROHBACH, *B.* **33**, 804).

M. *Derivate der Phenole $C_nH_{2n-6}O_3$ (*S. 1450–1451*).

2. *Derivate des Phloroglucins (*S. 1450–1451*).

Bisbenzolazo-Phloroglucinmonomethyläther $C_{19}H_{16}O_3N_4$ = $(C_6H_5.N:N)_2C_6H(OH)_2.(O.CH_3)$. *B.* Aus Phloroglucinmonomethyläther in Sodalösung und Diazobenzol (PERKIN, ALLISON, *Soc.* **81**, 470). — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 250–252°.

Bisbenzolazo-Phloroglucinmonoäthyläther $C_{20}H_{18}O_3N_4$ = $(C_6H_5.N:N)_2C_6H(OH)_2(O.C_2H_5)$. Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 212–214° (P., A., *Soc.* **81**, 472).

Bisbenzolazoverbindung des Apioseglykosephloroglucins $C_{29}H_{32}O_{12}N_4$ = $C_{11}H_{19}O_{10}.C_6H(OH)_2(N:N.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Apioseglykosephloroglucin und überschüssigem Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Soda (VONGERICHTEN, *A.* **318**, 138). — Rothbraune Krystallmasse aus Alkohol. Unlöslich in kalter Sodalösung, löslich in heisser Soda- und Natronlauge.

3. Derivat des Methylphloroglucins.

Bisbenzolazo-Methylphloroglucinmonomethyläther $C_{20}H_{18}O_3N_4 = (C_6H_5.N:N)_2 C_8H_8O_3$. *B.* Aus dem bei der Spaltung des Aspidins entstehenden Methylphloroglucinmonomethyläther (Spl. Bd. II, S. 620, Z. 20 v. o.) und Diazoaminobenzol in Alkohol (Böhm, *A.* **318**, 251). — Rothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 204°.

4. Derivat des Dimethylphloroglucins.

Benzolazodimethylphloroglucin $C_{14}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5.N:N.C_8H_9O_3$. *B.* Bei der Einwirkung von Diazoaminobenzol auf Dimethylphloroglucin oder auf Methylen-bis-dimethylphloroglucin (Böhm, *A.* **318**, 308). — Braune Nadeln. Schmelzpunkt: 200°.

N. *Derivate der Alkohole (*S. 1451*).

1. *Derivate des Benzylalkohols (*S. 1450*).

Benzolazo-o-Benzylalkohol $C_{13}H_{12}ON_2 = C_6H_5.N:N.C_6H_4.CH_2.OH$. *B.* Durch Condensation von Nitrosobenzol mit o-Aminobenzylalkohol in Gegenwart von Alkohol und Essigsäure (Freundler, *C. r.* **136**, 1136). In geringer Menge bei der Reduction eines Gemisches von Nitrobenzol und o-Nitrobenzylalkohol durch Alkohol, Natronlauge und Zinkstaub (F., *C. r.* **136**, 1138). — Orangegelbe Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzpunkt: 77—78°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroïn. Geht beim Erhitzen mit 50%iger Schwefelsäure auf 80° oder beim Erhitzen ohne H_2SO_4 über 130° unter vermindertem oder normalem Druck in 2-Phenylindazol über; im letzteren Falle entsteht gleichzeitig eine gewisse Menge des isomeren Azodiphenylmethans (S. 1030), die um so mehr zunimmt, je rascher erhitzt wird. Beim Erhitzen des Benzolazo-o-Benzylalkohols mit conc. Schwefelsäure entsteht ebenfalls eine geringe Menge Azodiphenylmethan.

p-Dibenzylsulfiddisazoresorcin *s. Hptw. Bd. IV, S. 1444.*

O. *Derivate der Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff (*S. 1451–1466*).

1. *Benzolazocarbonsäure, Phenylazocarbonsäure $C_7H_6O_2N_2 = C_6H_5.N:N.CO_2H$ (*S. 1451–1454*).

Benzolazophenylbiazolon $C_6H_5.N:N.C\langle{}^{N.N.C_6H_5}_{O.CO}$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 676, Z. 21 v. u.*

***p-Toluolazocarbonamid** $C_8H_9ON_3 = CH_3.C_6H_4.N_2.CO.NH_2$ (*S. 1452, Z. 12 v. o.*). *B.* Bei der Einwirkung von Semicarbazid auf 4-Methylchinol in essigsaurer Lösung (Bamberger, *B.* **35**, 1428). — Schmelzp.: 141,5—142°.

o-Toluolazocarbonanilid *s. S. 530.*

p-Toluolazocarbonanilid $C_{14}H_{13}ON_3 = CH_3.C_6H_4.N:N.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von 1-p-Tolyl-4-Phenylsemicarbazid (S. 533) mit $FeCl_3$ (Busch, Frey, *B.* **36**, 1376). — Hellrothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 129° (unter Zersetzung).

Xylolazocarbonamid *s. S. 544.*

S. 1452, Z. 4 v. u. statt: „290°" lies: „29°".

Dibrombenzolazocarbonamid $C_6H_3Br_2.N_2.CO.NH_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1522.*

Die **Substitutionsproducte und Homologen des Benzolazocyanids** $C_6H_5.N_2.CN$ *sind grösstentheils bei den entsprechenden Diazoverbindungen eingeordnet; vgl. z. B. Hptw. Bd. IV, S. 1521, Z. 4–8, 9–11 und 26—40 v. o. (sowie Spl. dazu); Hptw. Bd. IV, S. 1522, Z. 31—34 v. o.; Hptw. Bd. IV, S. 1523, Z. 24–21 und 2–1 v. u.; Hptw. Bd. IV, S. 1524, Z. 2–3 v. o.; Spl. zu Bd. IV, S. 1527; Hptw. Bd. IV, S. 1533, Z. 10–9 v. u. (sowie Spl. dazu); Hptw. Bd. IV, S. 1545, Z. 13—12 v. u. (sowie Spl. dazu); Hptw. Bd. IV, S. 1546, Z. 4—6 v. o.*

2. *Benzolazocyanessigsäure bezw. Phenylhydrazon des Mesoxalsäurehalbnitrils $C_9H_7O_2N_3 = C_6H_5.N:N.CH(CN).CO_2H$ bezw. $C_6H_5.NH.N:C(CN).CO_2H$ (*S. 1454 bis 1456*).

B. Durch Verseifung des α-Benzolazocyanessigesters (s. u.) mit alkoholisch-wässerigem Alkali (Bertini, *G.* **31** I, 579). — Gelbe Blättchen aus Wasser. Schmelzp.: 157° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, sehr wenig in Benzol. Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter CO_2-Entwickelung.

***Aethylester** $C_{11}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5.N:N.CH(CN).CO_2.C_2H_5$ bezw. $C_6H_5.NH.N:C(CN).CO_2.C_2H_5$ (*S. 1454*). a) *α-Form (*S. 1454*) $C_6H_5.NH.N:C(CN).CO_2.C_2H_5$(?). Zur Con-

stitution vgl.: Weissbach, *J. pr.* [2] **67**, 395. *B.* Die α- und β-Form entstehen auch aus Acylcyanessigestern (Spl. Bd. I, S. 683—684) durch Kuppelung mit Diazobenzol (Favrel, *C. r.* **131** 190; *Bl* [3] **27**, 201) — Zur Darstellung vgl.: W., *J. pr.* [2] **67**, 396. — α-Benzolazocyanessigester bleibt bei kurzer Behandlung mit alkoholischer Natronlauge (1 Mol. NaOH) unverändert, erst bei etwa 1-stdg. Erwärmen bildet sich ein Natriumsalz, das mit Salzsäure die Benzolazocyanessigsäure (s. o.) neben dem Phenylhydrazon des Glyoxylsäurenitrils (S. 458) liefert (B., *G.* **31** I, 579). Die α- und die β-Form geben in alkalischer Lösung bei Behandlung mit Hydroxylamin neben der Verbindung $C_{11}H_{11}O_3N_3$ (s. u.) eine in Alkohol fast unlösliche hellgelbe Substanz, welche beim Erhitzen ohne zu schmelzen bei 165° sich entflammt und bei Erwärmen mit Essigsäureanhydrid das Phenylhydrazon des Acetylaminoketoisoxazolons (s. u.) liefert (B., *G.* **31** I, 584).

b) *β-Form $C_6H_5.NH.N:C(CN).CO_2.C_2H_5$ (?) (*S. 1454*). Zur Constitution vgl.: W., *J. pr.* [2] **67**, 395. *B.* s. oben die α-Form. — Zur Darstellung vgl.: W., *J. pr.* [2] **67**, 398. — Schmelzp.: 85° (F.). Verhalten gegen Hydroxylamin s. oben sub a. Das Kaliumsalz giebt mit $COCl_2$ die stereoisomere α-Form (s. o.) (W., *J. pr.* [2] **67**, 402).

c) *γ-Form (*S. 1454*) $C_6H_5.N:N.CH(CN).CO_2.C_2H_5$ (?). Zur Constitution vgl.: W., *J. pr.* [2] **67**, 395. Darstellung der γ- und der δ-Form: Zu einer unter 0° abgekühlten Lösung von Cyanessigester (Spl. Bd. I, S. 677) in Alkohol wurde eine Lösung von Isodiazobenzolhydrat hinzugefügt, die durch Vermischen von Benzoldiazoniumchlorid mit einer möglichst starken Natronlauge von derselben niedrigen Temperatur frisch bereitet war. Die Trennung von den gleichzeitig entstehenden Isomeren α und β (s. o.) geschieht durch Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100°, wodurch die Phenylhydrazoncyanessigester (α und β) unter Bildung von in kaltem Ligroïn unlöslichen Acetylproducten verändert werden, während der Benzolazocyanessigester (γ und δ) unangegriffen bleibt (W., *J. pr.* [2] **67**, 397). — Rother Körper. Schmelzp.: 84°. Löslich in Ligroïn. Aus der Lösung in Natronlauge fällt CO_2 die γ-Form, HCl dagegen die stereoisomere δ-Form (s. u.). Beide werden durch Acetylchlorid nicht angegriffen. Geht bei Behandlung mit wässerig-alkoholischer Kalilauge und darauffolgendem Fällen mit Salzsäure in die isomere α-Verbindung (s. o.) über (B., *G.* **31** I, 579).

d) δ-Form $C_6H_5.N:N.CH(CN).CO_2.C_2H_5$ (?) Zur Constitution vgl.: W., *J. pr.* [2] **67**, 395. — Darstellung s. oben sub c. — Rother Körper. Schmelzp.: 118°.

Verbindung $C_{11}H_{11}O_3N_3 = H_2N.OC.C(N_2H.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$ oder $HON:CH.C(N_2H.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$? *B.* In geringer Menge bei Einwirkung von wässerigem Hydroxylaminchlorhydrat auf eine Lösung von Benzolazocyanessigester (α- oder β-Form) (s. o.) in 8%iger Natronlauge (B., *G.* **31** I, 584). — Gelbbraune Krystalle (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in Alkohol.

Verbindung $C_{11}H_{10}O_3N_4$ (Phenylhydrazon des Acetylaminoketoisoxazolons
$$C_6H_5.NH.N:\overset{\displaystyle OC.O.N}{C \quad\quad C}.NH.CO.CH_3 \; ?).$$
B. Aus dem bei 165° verbrennenden Einwirkungsproduct des Hydroxylamins auf α- oder β-Benzolazocyanessigester (vgl. oben sub a) beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Versetzen mit Wasser (B., *G.* **31** I, 585). — Blättchen (aus einem Gemisch von Aethyl- und Amyl-Alkohol). Schmelzp.: 182° (unter Zersetzung).

Acetylderivat der Benzolazocyanessigsäure, Acetylphenylhydrazon des Mesoxalsäurehalbnitrils $C_{11}H_9O_3N_3 = C_6H_5.N(CO.CH_3).N:C(CN).CO_2H$. *B.* Aus dem stabilen und auch dem labilen Aethester (s. u.) bei kurzem Kochen mit der berechneten Menge Natronlauge (Weissbach, *J. pr.* [2] **67**, 404). — Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 210°. Giebt keine Ketonreactionen. — $Pb(C_{11}H_8O_3N_3)_2$. Weiss. Silbersalz. Gelb.

***Aethylester** $C_{13}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5.N(CO.CH_3).N:C(CN).CO_2.C_2H_5$ (*S. 1454—1455*). *B.* Beim 3-stdg. Erhitzen von 5 g der β- oder der α-Form des Benzolazocyanessigesters (s. o.) mit etwas überschüssigem Acetylchlorid im Einschmelzrohre (W., *J. pr.* [2] **67**, 403).

a) *Labile α-Form. Weisse undurchsichtige Nadeln. Schmelzp.: 158°.

b) *Stabile β-Form. Durchsichtige harte Tafeln. Schmelzp.: 166°. Leichter löslich in Aceton als die α-Modification.

Acetylphenylhydrazon des Mesoxalsäureamidnitrils $C_{11}H_{10}O_2N_4 = C_6H_5.N(CO.CH_3).N:C(CN).CO.NH_2$. B. Aus der α- oder β-Form des Acetylbenzolazocyanessigesters (s. o.) bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak (W., *J. pr.* [2] **67**, 406). — Goldgelbe Krystallblättchen. Schmelzp.: 224°.

p-Brombenzolazocyanessigsäurementhylester $C_{19}H_{24}O_2N_3Br = C_6H_4Br.N:N.CH(CN).CO_2.C_{10}H_{19}$. Platten vom Schmelzp.: 97—98° oder Nadeln von unscharfem Schmelzpunkt (Howack, Lapworth, *P. Ch. S.* Nr. 259).

Nitrobenzolazocyanessigsäureäthylester** $C_{11}H_{10}O_4N_4 = O_2N.C_6H_4.N:N.CH(CN).CO_2.C_2H_5$ bezw. $O_2N.C_6H_4.NH.N:C(CN).CO_2.C_2H_5$ (*S. 1455—1456*). c) ***p-Nitroderivat

(*S. 1456*). *B.* Aus p-Nitrophenylnitrosaminkalium (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1524–1525) und Cyanessigester (Spl. Bd. I, S. 677) beim Verrühren in wässerigem Alkohol (LAX, *J. pr.* [2] 63, 23). — Grüne Nadeln.

a) *α-Form (*S. 1456*). *B.* Aus der alkalischen Lösung des Rohproducts durch Salzsäure. Leichte Krystallmasse (aus Benzol-Alkohol durch Ligroïn). Schmelzp.: 177°.

b) *β-Form (*S. 1456*). *B.* Aus der alkalischen Lösung des Rohproducts durch CO_2. Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 191–192°.

p-Sulfophenylhydrazon des Mesoxalsäureäthylesternitrils $HO_3S.C_6H_4.NH.N:C(CN).CO_2.C_2H_5$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 721, Z. 27 v. u.*

o-Methoxyphenylhydrazon des Mesoxalsäurehalbnitrils $C_{10}H_9O_3N_3 = CH_3.O.C_6H_4.NH.N:C(CN).CO_2H$ (?) *B.* Aus der β-Form des Aethylesters (s. u.) durch Lösen in Alkali und Eintragen in Salzsäure einmal erhalten (LAX, *J. pr.* [2] 63, 7). — Gelbbraune Flocken aus Aether-Petroleumäther. Schmelzp.: 175–176°. — Ammoniumsalz. Dunkelgelbe Nadeln. — $Ag.C_{10}H_8O_3N_3$. Gelbe Flocken. Zersetzlich.

Aethylester $C_{12}H_{13}O_3N_3 = CH_3.O.C_6H_4.NH.N:C(CN).CO_2.C_2H_5$. a) α-Form. *B.* Aus der β-Form (s. u.) durch Fällen der alkalischen Lösung mit Essigsäure (L., *J. pr.* [2] 63, 6). — Hellgelbe Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 108°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroïn. 12,09 Thle. lösen sich in 100 Thln. Benzol bei 20°. Geht leicht in die β-Form über.

b) β-Form. *B.* Analog der p-Methoxyverbindung (s. u.) (L., *J. pr.* [2] 63, 5). — Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 145°. Schwer löslich in Ligroïn. 3,24 Thle. lösen sich in 100 Thln. Benzol bei 18°. Die alkalische Lösung verseift sich beim Eingiessen in Salzsäure zur freien Säure (s. o.), giebt aber mit Essigsäure den α-Ester. Kochen mit alkoholischem Natriumäthylat wirkt nicht verseifend. — $Na.C_{12}H_{12}O_3N_3$. Gelbe Blättchen.

p-Methoxyphenylhydrazon des Mesoxalsäureäthylesternitrils $C_{12}H_{13}O_3N_3 = CH_3.O.C_6H_4.NH.N:C(CN).CO_2.C_2H_5$. a) Labile Form, α-Form. *B.* Aus der β-Form (s. u.) durch Fällen der alkalischen Lösung mit Salzsäure (L., *J. pr.* [2] 63, 3). — Dunkelgelbe Krystalle aus Benzol-Petroleumäther. Schmelzp.: 116–118°. 3,87 Thle. lösen sich in 100 Thln. Benzol von 20°. Geht durch Schmelzen oder Krystallisation aus Alkohol in die β-Form über.

b) Stabile Form, β-Form. *B.* Aus diazotirtem p-Anisidin (Spl. Bd. II, S. 397) und Cyanessigester (Spl. Bd. I, S. 677) durch Natriumacetat (L., *J. pr.* [2] 63, 2). — Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 85°. 7,33 Thle. lösen sich in 100 Thln. Benzol bei 20°. Wird aus alkalischer Lösung durch CO_2 unverändert gefällt, durch siedendes alkoholisches Natriumäthylat nicht verändert. — Natriumsalz. Mikroskopische Blättchen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Silbersalz. Gelbe Flocken.

p-Aethoxyphenylhydrazon des Mesoxalsäureäthylesternitrils $C_{13}H_{15}O_3N_3 = C_2H_5.O.C_6H_4.NH.N:C(CN).CO_2.C_2H_5$. a) α-Form. *B.* Aus der β-Form (s. u.) durch Fällen der alkalischen Lösung mit verdünnter Salzsäure (L., *J. pr.* [2] 63, 11). — Krystallpulver aus Benzol. Schmelzp.: 133–134°. 2,51 Thle. lösen sich bei 20° in 100 Thln. Benzol.

b) β-Form. *B.* Aus diazotirtem p-Phenetidin (Spl. Bd. II, S. 397) und alkoholischem Cyanessigester (Spl. Bd. I, S. 677) durch Natriumacetat (L., *J. pr.* [2] 63, 10). — Gelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 98°. 38,43 Thle. lösen sich in 100 Thln. Benzol bei 20°. Wird durch siedendes alkoholisches Natriumäthylat nicht verändert. Salzsäure fällt den α-Ester (s. o.).

3. *Toluolazocyanessigsäure $C_{10}H_9O_2N_3 = CH_3.C_6H_4.N:N.CH(CN).CO_2H$ (*S. 1456*).

a) ***o-Toluolderivat*** (*S. 1456*). ***Aethylester** $C_{12}H_{13}O_2N_3$ (*S. 1456*). a) *α-Form $CH_3.C_6H_4.N:N.CH(CN).CO_2.C_2H_5$ (*S. 1456*). Liefert bei Einwirkung von Acetylchlorid im Gegensatz zur entsprechenden Benzolverbindung (S. 1051–1052) und zur p-Toluolverbindung (Hptw. Bd. IV, S. 1456) keine Acetylproducte, sondern die stabile Modification vom Schmelzp.: 134° (Hptw. Bd. IV, S. 1456, Z. 27 v. u.) (WEISSBACH, *J. pr.* [2] 67, 408).

b) ***p-Toluolderivat*** (*S. 1456*). **p-Toluolazocyanessigsäurementhylester** $C_{20}H_{27}O_2N_3 = C_7H_7.N:N.CH(CN).CO_2.C_{10}H_{19}$. Gelbe Platten. Schmelzp.: 93–95°. $[\alpha]_D$: −53,7° in Benzollösung (BOWACK, LAPWORTH, *P. Ch. S.* Nr. 259).

Acetyl-p-Tolylhydrazon des Mesoxalsäurehalbnitrils $C_{12}H_{11}O_3N_3 = CH_3.C_6H_4.N(CO.CH_3).N:C(CN).CO_2H$. *B.* Bei der Verseifung des Acetyl-p-Tolylhydrazoncyanessigesters (beider Modificationen, s. u.) (WEISSBACH, *J. pr.* [2] 67, 407). — Gelbe Nädelchen (aus Aceton). Schmelzp.: 225°.

Aethylester $C_{14}H_{15}O_3N_3 = CH_3.C_6H_4.N(CO.CH_3).N:C(CN).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem p-Tolylhydrazon des Mesoxalsäureäthylesternitrils (im Hptw. Bd. IV, S. 1456 als p-Toluol-

azocyanessigsäureäthylester aufgeführt) beim Erbitzen mit überschüssigem Acetylchlorid im Einschmelzrohre (W., *J. pr.* [2] **67**, 407).

a) Labile Form. Nadeln. Schmelzp.: 216°.

b) Stabile Form. Blättchen. Schmelzp.: 218—219°.

Amid $C_{12}H_{12}O_2N_4 = CH_3.C_6H_4.N(CO.CH_3).N:C(CN).CO.NH_2$. *B.* Aus dem Acetyl-p-Tolylhydrazoncyanessigester (s. o.) durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak (W., *J. pr.* [2] **67**, 408). — Schmelzp.: über 250°.

4. *1,3,4-Xylolazocyanessigsäureäthylester $C_{13}H_{15}O_2N_3$ (*S. 1456—1457*).

a) *α-Derivat $(CH_3)_2C_6H_3.N:N.CH(CN).CO_2.C_2H_5$ (*S. 1456*). Liefert mit Acetylchlorid kein Acetylproduct, sondern die stabile Modification vom Schmelzp.: 166° (Hptw. Bd. IV, S. 1456, Z. 4 v. u.) (Weissbach, *J. pr.* [2] **67**, 408).

7. *Biphenyldihydrazoncyanessigsäure $C_{18}H_{12}O_4N_6 = [HO_2C.C(CN):N.NH.C_6H_4—]_2$

(*S. 1457*). *Der Artikel ist hier zu streichen; vgl. dagegen Hptw. Bd. IV, S. 1276 und Spl. Bd. IV, S. 944—945.*

8. *Bitolyldihydrazoncyanessigsäure $C_{20}H_{16}O_4N_6 = [HO_2C.C(CN):N.NH.C_6H_3(CH_3)—]_2$

(*S. 1457*). *Der Artikel ist hier zu streichen; vgl. dagegen Hptw. Bd. IV, S. 1277 und Spl. Bd. IV, S. 947—948.*

11. *Benzolazocrotonsäure $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5.N:N.C_4H_5O_2$ (*S. 1458*).

Benzolazo-Aminocrotonsäureäthylester $C_6H_5.N:N.C(CO_2.C_2H_5):C(NH_2).CH_3$ *siehe S. 461.*

12. *Azobenzoësäuren $C_{14}H_{10}O_4N_2 = HO_2C.C_6H_4.N:N.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1458—1465*).

1) ***o-Azobenzoësäure*** (*S. 1458*). *B.* Durch Oxydation der Indazyl-o-Benzoësäure (S. 581) mittels CrO_3 (Freundler, *C. r.* **136**, 372). Durch Einwirkung von Natronlauge von 40° Bé. auf o-Nitrobenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 9) (J. Maier, *B.* **34**, 4133).

Dimethylester $C_{16}H_{14}O_4N_2 = C_{14}H_8N_2O_4(CH_3)_2$. *B.* Aus o-azobenzoësaurem Silber (Hptw. Bd. IV, S. 1458) und CH_3J (F. Meyer, Dahlem, *A.* **326**, 346). — Rothe Nadeln (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 101°. Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

*Diäthylester $C_{18}H_{18}O_4N_2 = C_{14}H_8N_2O_4(C_2H_5)_2$ (*S. 1458*). *B.* Aus o-azobenzoësaurem Silber (Hptw. Bd. IV, S. 1458) und C_2H_5J (F. M., D., *A.* **326**, 344). — Helianthinfarbige, vierseitige Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 85°. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

3) ***m-Azobenzoësäure*** (*S. 1458—1459*). *B.* Durch Einwirkung von Natronlauge von 40° Bé. auf m-Nitrobenzaldehyd (J. Mayer, *B.* **34**, 4134).

Dimethylester $C_{16}H_{14}O_4N_2 = C_{14}H_8N_2O_4(CH_3)_2$. *B.* Aus m-azobenzoësaurem Silber (Hptw. Bd. IV, S. 1458) und CH_3J (F. M., D., *A.* **326**, 343). — Goldgelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 163° (corr.). Ziemlich löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, leicht in heissem Eisessig, Benzol und Aceton.

*Diäthylester $C_{18}H_{18}O_4N_2 = C_2H_5.O_2C.C_6H_4.N:N.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$ (*S. 1458—1459*). *B.* Aus diazotirtem m-Aminobenzoësäureäthylester bei Einwirkung ammoniakalischer Kupferoxydullösung (Vorländer, Meyer, *A.* **320**, 137). Aus dem Silbersalz der m-Azobenzoësäure (Hptw. Bd. IV, S. 1458) und C_2H_5J in Benzol bei Wasserbadwärme (F. Meyer, Dahlem, *A.* **326**, 341). — Goldgelbe prismatische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 108—109° (V., M.); 109° (corr.) (M., D.). Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Die beiden isomeren Verbindungen (*S. 1459, Z. 3 v. o.*) von Golubew, konnten Meyer und Dahlem nicht beobachten.

4) ***p-Azobenzoësäure*** (*S. 1459—1460*). *B.* Durch Einwirkung von Natronlauge von 40° Bé. auf p-Nitrobenzaldehyd (J. Mayer, *B.* **34**, 4134). Aus diazotirter p-Aminobenzoësäure durch ammoniakalische Kupferoxydullösung (Vorländer, Meyer, *A.* **320**, 135).

Dimethylester $C_{16}H_{14}O_4N_2 = C_{14}H_8N_2O_4(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Aminobenzoësäuremethylester durch Oxydation mittels CrO_3 in Eisessiglösung (F. Meyer, Dahlem, *A.* **326**, 338). Aus dem Silbersalze der p-Azobenzoësäure (Hptw. Bd. IV, S. 1459) und CH_3J in Benzol bei Wasserbadwärme (F. M., D., *A.* **326**, 339). — Rothe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 242° (corr.). Schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, löslich in heissem Benzol, Eisessig, Aceton und Chloroform.

Diäthylester $C_{18}H_{18}O_4N_2 = C_2H_5.O_2C.C_6H_4.N:N.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus diazotirtem p-Aminobenzoësäureäthylester durch ammoniakalische Kupferoxydullösung (V., M.,

A. **320**, 136). Durch Oxydation des p-Aminobenzoësäureäthylesters mittels CrO_3 in Eisessig oder durch Oxydation des p-Hydrazobenzoësäurediäthylesters (S. 1094) mittels Luftsauerstoffs bei Gegenwart von Ammoniak und Natriumsulfit (F. M., D., *A.* **326**, 332). — Orangerothe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 145,5° (corr.) (M., D.).

Der im Hptw. Bd. IV, S. 1459, Z. 12—10 v. u. aufgeführte, durch Reduction des -Nitrobenzoësäureäthylesters mit Natriumamalgam entstehende vermeintliche ***Diäthylester** (*Schmelzp.: 114,5°*) (*Uspensky*), *ist ein Gemisch von Azoxy- und Azobenzoësäureäthylester* (F. M., D., *A.* **326**, 335).

***Benzolazobenzoësäure** $C_{13}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5.N:N.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1460*). b) ***p-Carbonsäure** (*S. 1460*). *B.* Durch Oxydation des p-Benzolazobenzaldehyds (S. 1069) (Freundler, de Laborderie, *C. r.* **135**, 1117). — Schmelzp.: 238°.

3'-Aminoazobenzolcarbonsäure(3) $C_{13}H_{11}O_2N_3 = NH_2.C_6H_4.N:N.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus m-Nitranilin und m-Nitrobenzoësäure durch elektrolytische Reduction, neben m-Azobenzoësäure (S. 1054) (Löb, *Z. El. Ch.* **5**, 461). — Durch Aether aus Alkohol in gelben Nädelchen. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Aether.

p-Benzoësäureazomethylphenylglycin $C_{16}H_{15}O_4N_3 = HO_2C.C_6H_4.N:N.C_6H_4.N(CH_3).CH_2.CO_2H$. Krystalle aus Alkohol (Mai, *B.* **35**, 579). — $Ba.C_{16}H_{13}O_4N_3$.

2',4'-Diaminoazobenzolcarbonsäure(2)-Methylester, Chrysoidin-o-Carbonsäuremethylester $C_{14}H_{14}O_2N_4 = CH_3.O_2C.C_6H_4.N_2.C_6H_3(NH_2)_2$. *B.* Fällt aus der Lösung von diazotirtem Anthranilsäureester und m-Phenylendiamin durch Natriumacetat als basisches Chlorhydrat, das durch conc. Ammoniak zerlegt wird (Mehner, *J. pr.* [2] **63**, 293). — Braunrothe Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 138°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. — $C_{14}H_{14}O_2N_4.HCl + H_2O$. Rothe Nadeln aus Alkohol. Ziemlich löslich in Alkohol und Wasser.

2-Methyl-4-Aminoazobenzolcarbonsäure(2')-Methylester $C_{15}H_{15}O_2N_3 = (CH_3.O_2C)^2C_6H_4(N_2)^1C_6H_3(CH_3)^2(NH_2)^4$. *B.* Neben m-Toluoldiazo-o-Aminobenzoësäuremethylester (Spl. zu Bd. IV, S. 1578) aus diazotirtem m-Toluidin und Anthranilsäureester durch Natriumacetat (Mehner, *J. pr.* [2] **63**, 279). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 93°. Schwer löslich in Ligroïn.

p-Carboxymethoxyazobenzol-p'-Carbonsäure $C_{15}H_{12}O_5N_2 = HO_2C.C_6H_4.N:N.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$. Schmelzp.: 285° (Mai, Schwabacher, *B.* **34**, 3940). — Das **Natriumsalz** ist in Wasser leicht löslich.

***Naphtolazobenzoësäure** $C_{17}H_{12}O_3N_2 = HO.C_{10}H_6.N:N.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1463*). b) ***β-Naphtol-m-Azobenzoësäure, 1-m-Carboxybenzolazo-2-Oxynaphtalin** (*S. 1463*). Hellrothe Nadeln. Schmelzp.: 243°. Löslich in Alkohol und in conc. Schwefelsäure mit violettrother Farbe, sehr wenig löslich in Alkalien (Niementowski, *C.* **1902** II, 938).

Nitril $C_{17}H_{11}ON_3 = HO.C_{10}H_6.N_2.C_6H_4.CN$. Orangerothe Kryställchen. Schmelzp.: 186°. Sehr leicht löslich in Aceton, etwas schwerer in Alkohol und Aether, löslich in Alkalien und conc. Schwefelsäure mit kirschrother Farbe (N., *C.* **1902** II, 938).

c) **β-Naphtol-o-Azobenzoësäure, 1-o-Carboxybenzolazo-2-Oxynaphtalin.** *B.* Aus diazotirter Anthranilsäure und β-Naphtol (Anschütz, Schmidt, *B.* **35**, 3469). — Rothe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 272° (unter Zersetzung) (A., Sch.); 268° (N.). Löslich in Alkohol und in conc. Schwefelsäure mit violettrother Farbe, sehr wenig löslich in Alkalien (N., *C.* **1902** II, 938). Eignet sich besonders zum Nachweis geringer Mengen Anthranilsäure.

d) **β-Naphtol-p-Azobenzoësäure, 1-p-Carboxybenzolazo-2-Oxynaphtalin.** Rothe Nadeln. Schmelzp.: 301° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in den meisten organischen Solventien, löslich in Alkalilaugen mit rother, in conc. Schwefelsäure mit intensiv kirschrother Farbe (N., *C.* **1902** II, 938).

Nitril $C_{17}H_{11}ON_3 = HO.C_{10}H_6.N_2.C_6H_4.CN$. Blutrothe Säulchen. Schmelzp.: 236°. Schwer löslich in organischen Solventien und in siedender Lauge, löslich in conc. Schwefelsäure mit dunkelkirschrother Farbe (N., *C.* **1902** II, 938).

o-Benzylalkohol-azo-o-Benzoësäure(?), 2-Methylol-azobenzol-carbonsäure(2')(?) $C_{14}H_{12}O_3N_2 = HO.CH_2.C_6H_4.N:N.C_6H_4.CO_2H$ (?) *B.* Bei der Reduction des o-Nitrobenzylalkohols mit Zinkstaub und Natronlauge in sehr geringer Menge neben anderen Producten (Freundler, *C. r.* **136**, 372). — Rothe Krystalle. Schmilzt gegen 195°.

***Carboxyphenylhydrazon des Mesoxalsäureäthylesternitrils, Carboxybenzolazo-cyanessigsäureäthylester** $C_{12}H_{11}O_4N_3 = HO_2C.C_6H_4.NH.N:C(CN).CO_2.C_2H_5$ (*S. 1464 bis 1465*). a) ***o-Carboxyderivat** (*S. 1464—1465*). **Methylester, o-Carboxymethylphenylhydrazon des Mesoxalsäureäthylesternitrils** $C_{13}H_{13}O_4N_3 = CH_3.O_2C.C_6H_4.NH.N:C(CN).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus diazotirtem Anthranilsäuremethylester und Cyanessigester

*Methylamid** $C_{11}H_{12}O_4N_4 = CH_3.CO.CH(N:N.C_6H_4.NO_2).CO.NH.CH_3$ (*S. 1467*). *B.* Durch Uebergiessen von Benzolazoacetessigsäuremethylamid mit conc. Salpetersäure (B., *B.* **32**, 207).

p-Nitrobenzolazoacetessigsäure-Phenylhydrazon $C_{16}H_{15}O_4N_5 = CH_3.C(:N.NH.C_6H_5).CH(N:N.C_6H_4.NO_2).CO_2H$. *B.* Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf p-nitrobenzolazoacetessigsaures Natrium (Hptw. Bd. IV, S. 1467) in siedendem 50%igen Alkohol (B., *B.* **32**, 209). — Orangefarbenes Krystallpulver. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol. $FeCl_3$ färbt die gelbe Lösung in conc. Schwefelsäure grünlich. Die rothviolette Lösung in 1%iger Natronlauge färbt sich beim Einleiten von CO_2 bräunlichgelb. Geht beim Kochen mit Eisessig in 4-p-Nitrobenzolazo-1-Phenyl-3-Methylpyrazolon(5) (S. 1078) über.

c) m-Nitroderivat. **Aethylester** $C_{12}H_{13}O_5N_3 = CH_3.CO.CH(N:N.C_6H_4.NO_2).CO_2.C_2H_5$. *B.* Neben Di-m-nitroformazylameisensäureester, aus Acetessigester und m-Nitrodiazobenzol (S. 1106) (WEDEKIND, *B.* **32**, 1920). — Schmelzp.: 129—131°. Bei der Verseifung mit verdünnter Natronlauge entsteht eine canariengelbe Säure, die zwischen 170—175° schmilzt.

o-Aminobenzolazoacetessigsäure $CH_3.CO.CH(CO_2H).N:N.C_6H_4.NH_2$ *siehe Hptw. Bd. IV, S. 1126, Z. 27 v. o.*

p-Acetaminobenzolazo-acetessigsäureäthylester, Acetessigesterazo-p-Acetanilid $C_{14}H_{17}O_4N_3 = CH_3.CO.CH(CO_2.C_2H_5).N:N.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. *B.* Aus diazotirtem p-Aminoacetanilid und Acetessigester in essigsaurer Lösung bei 15—20° (BÜLOW, *B.* **33**, 191). — Strohgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 148°. Schwer löslich in Wasser, Aether und CS_2, sonst leicht löslich.

Acetessigsäureamid-azo-p-Acetanilid $C_{12}H_{14}O_3N_4 = CH_3.CO.CH(CO.NH_2).N:N.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. *B.* Aus Acetessigesterazo-p-Acetanilid (s. o.) und alkoholisch-wässerigem Ammoniak (B., *B.* **33**, 192). — Canariengelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 228—229° (unter Zersetzung). Fast unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in Benzol und Aether, leicht in Aceton. Wird aus der gelben Lösung in verdünnten Alkalien durch CO_2 gefällt.

Acetessigsäuremethylamidazo-p-Acetanilid $C_{13}H_{16}O_3N_4 = CH_3.CO.CH(CO.NH.CH_3).N:N.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. Schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Sehr wenig löslich in Aether, Benzol und CS_2, leichter in Aceton (B., *B.* **33**, 193).

2a. Toluolazoacetessigsäure $C_{11}H_{12}O_3N_2 = CH_3.C_6H_4.N:N.CH(CO.CH_3).CO_2H$.

a) o-Toluolazoderivat *s. Hptw. Bd. IV, S. 803.*

b) p-Toluolazoderivat *und* Derivate *s. Hptw. Bd. IV, S. 808—809 und Spl. Bd. IV, S. 536.*

p-Toluolazo-α-Bromacetessigsäurementhylester $C_{21}H_{29}O_3N_2Br = CH_3.C_6H_4.N:N.CBr(CO.CH_3).CO_2.C_{10}H_{19}$. Schmelzp.: 155—156°. $[\alpha]_D$: — 85,95° (LAPWORTH, *P. Ch. S.* Nr. 267).

3a. Biphenylbisazoacetessigsäure $C_{20}H_{18}O_6N_4 = [HO_2C.C(CO.CH_3):N.NH.C_6H_4—]_2$.

Diäthylester $[C_2H_5.O_2C.C(CO.CH_3):N.NH.C_6H_4—]_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1291, Z. 14 v. u.*

7. *Benzolazocamphocarbonsäure (*S. 1468*).

Vgl. auch **Benzolazocyancampher** *und* **Toluolazocyancampher**, *Hptw. Bd. IV, S. 1481—1482.*

8. *Derivate der Säuren $C_7H_6O_3$ (*S. 1468—1471*).

1) **Derivate der Salicylsäure* (*S. 1468—1470*). ***5-Benzolazosalicylsäure** $C_{13}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5.N:N.C_6H_3(OH)(CO_2H)$ [Strukturformel: Benzolring mit ·OH und ·CO_2H] (*S. 1468*). Beim Nitriren mit verdünnter Salpetersäure entsteht Benzolazo-o-Nitrosalicylsäure (S. 1058), mit Salpeter in conc. Schwefelsäure dagegen p-Nitrobenzolazosalicylsäure (S. 1058) (HEWITT, FOX, *Soc.* **79**, 49). Verwendung für Darstellung von Azinfarbstoffen: BAYER & Co., D.R.P. 87671; *Frdl.* **IV**, 486.

o-Nitrobenzolazo-salicylsäure $C_{13}H_9O_5N_3 = O_2N.C_6H_4.N:N.C_6H_3(OH).CO_2H$. *B.* Durch Kuppelung der aus o-Nitranilin (50 g) bereiteten Diazolösung mit einer Lösung von Salicylsäure (50 g) in etwa 500 g 10%iger Natronlauge (ELBS, KEIPER, *J. pr.* [2] **67**, 583). — Braunrothes krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 215—217°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol und Eisessig. — Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser mit dunkelrother Farbe.

p-Nitrobenzolazo-salicylsäure $C_{13}H_9O_5N_3 = O_2N.C_6H_4.N:N.C_6H_3(OH).CO_2H$. *B.* Aus diazotirtem p-Nitranilin und Salicylsäure in Gegenwart von Aetzalkali (Meldola, *Soc.* 47, 666). Man fügt 2½ g Natriumnitrat allmählich zu einer Lösung von 5 g 5-Benzolazosalicylsäure (S. 1057) in 100 g conc. Schwefelsäure unter 20° (Hewitt, Fox, *Soc.* 79, 53). — Orangebraune Nadeln aus verdünnter Essigsäure. Schwärzt sich gegen 225° (M.). Schmelzp.: 252—254° (H., F.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger leicht in Toluol.

Aethylester $C_{15}H_{13}O_5N_3 = O_2N.C_6H_4.N:N.C_6H_3(OH).CO_2.C_2H_5$. Schmelzp.: 220—225° (H., F., *Soc.* 79, 53).

Benzolazo-o-Nitrosalicylsäure $C_{13}H_9O_5N_3 = C_6H_5.N:N.C_6H_2(NO_2)(OH).CO_2H$ (Strukturformel: Benzolring mit CO_2H, OH und NO_2). *B.* Aus 5-Benzolazosalicylsäure (S. 1057) mit Salpetersäure (D: 1,36) bei 65—70° (H., F., *Soc.* 79, 50). Entsteht auch in wenig glatter Reaction durch Kuppelung von Benzoldiazoniumchlorid mit o-Nitrosalicylsäure (H., F.). — Gelbbraunrothe Nadeln mit 1 Mol. Wasser (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 157°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und siedendem Wasser. Giebt schwer lösliche Niederschläge mit fast allen Schwermetall-Salzen, Baryum- und Strontium-salzen.

Methylester $C_{14}H_{11}O_5N_3 = C_6H_5.N:N.C_6H_2(NO_2)(OH).CO_2.CH_3$. Braune Nadeln. Schmelzp.: 132—134° (H., F., *Soc.* 79, 52).

Aethylester $C_{15}H_{13}O_5N_3 = C_6H_5.N:N.C_6H_2(NO_2)(OH).CO_2.C_2H_5$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 127—129° (H., F., *Soc.* 79, 53).

m-Aminobenzolazo-salicylsäure $C_{13}H_{11}O_3N_3 = H_2N.C_6H_4.N:N.C_6H_3(OH).CO_2H$. *B.* Aus m-Nitrobenzolazosalicylsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1469, Z. 22 v. u.) durch Reduction oder aus Acet-m-Aminobenzolazosalicylsäure durch Abspaltung der Acetylgruppe (Bad. Anilin- u. Sodaf. D.R.P. 137 ... ; *Frdl.* VII, 497). — Verwendung zur Darstellung brauner beizenziehender Disazofarbstoffe: B. A.- u. S.-F.

p-Aminobenzolazo-salicylsäure $C_{13}H_{11}O_3N_3 = NH_2.C_6H_4.N_2.C_6H_3(OH)(CO_2H)$. *B.* Man kuppelt diazotirtes p-Aminoacetanilid mit Salicylsäure und verseift das Kuppelungsproduct mit Schwefelsäure (B. A.- u. S.-F., D.R.P. 46737; *Frdl.* II, 450; vgl. auch D.R.P. 47902; *Frdl.* II, 453). — Krystallinisch. Einwirkung von $COCl_2$, $CSCl_2$ und CS_2: B. A.- u. S.-F., D.R.P. 46737, 47902, *Frdl.* II, 450, 453. Kuppelung mit Chrysoidin (S. 1013) und dessen Sulfonsäure zu braunen Farbstoffen: B. A.- u. S.-F., D.R.P. 76816; *Frdl.* III, 1004.

p-Oxybenzolazo-salicylsäure $C_{13}H_{10}O_4N_2 = HO.C_6H_4.N:N.C_6H_3(OH).CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von diazotirter p-Aminobenzolazo-salicylsäure (s. o.) mit verdünnter Schwefelsäure (Bayer & Co., D.R.P. 66434; *Frdl.* III, 642). — Krystalle aus Wasser. Gelber Beizenfarbstoff.

Salicylsäure-azo-resorcin, 2,2',4'-Trioxyazobenzolcarbonsäure(3) $C_{13}H_{10}O_5N_2 =$ $(HO_2C)(OH)C_6H_3.N:N.C_6H_3(OH)_2$ (Strukturformel). *B.* Aus 3-Diazosalicylsäure (Spl. zu Bd. IV, S. 1557) und Resorcin (Zahn, *J. pr.* [2] 61, 533). — Tiefdunkelroth. Bei 300° nicht geschmolzen. Unlöslich in den meisten Mitteln. — $NH_4.C_{13}H_9O_5N_2$. Dunkelrother Niederschlag (aus Alkohol durch Aether). Schwer löslich in Wasser.

Bitolyldisulfonsäurodisazosalicylsäure $C_{28}H_{22}O_{12}N_4S_2 = [-C_6H_2(CH_3)(SO_3H).N:N.C_6H_3(OH).CO_2H]_2$. *B.* Aus Salicylsäure und Tetrazobitolyldisulfonsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1543, Z. 3 v. u.) in alkalischer Flüssigkeit (Elbs, Wohlfahrt, *J. pr.* [2] 66, 567). — $Ba_2.C_{28}H_{18}O_{12}N_4S_2$. Gelbbraunes Pulver.

9. *Azoderivate der Säuren $C_8H_8O_3$ (*S. 1471*).

2) *Derivat der 1-Methylolbenzoësäure(2)* $HO.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. **5,5'-Azophtalid** $C_{16}H_{10}O_4N_2 =$ $O\langle{}^{CH_2}_{OC}\rangle C_6H_3.N:N.C_6H_3\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle O$ (Strukturformel mit Ringbezifferung 1–6). *B.* Aus 5-Nitrophtalid (Spl. Bd. II, S. 926) durch Reduction mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung (Bogert, Boroschek, *Am. Soc.* 23, 761). — Rothe Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 260—280° (unter Zersetzung). Schwer löslich in heissem Wasser, löslich in heissem Alkohol und Eisessig.

13. *Derivate der Benzoylessigsäure (*S. 1472—1473*).

Hydroxylaminderivat der Benzolazobenzoylessigsäure *s. Hptw. Bd. IV, S. 1486, Z. 20—16 v. u.*

***Benzolazobenzoylessigsäureäthylester, Phenylhydrazon des Benzoylglyoxylsäureäthylesters** $C_{17}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5.CO.CH(.N:N.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$ (*S. 1472*). *B.* Aus Benzoylacetessigester (Spl. Bd. II, S. 1076) und Benzoldiazoniumchlorid in essigsaurer Lösung (Bülow, Hailer, *B.* **35**, 923). — Gelbe Prismen vom Schmelzp.: 65°, oder dichroïtische Tafeln oder oktaëderähnliche braune Krystalle vom Schmelzp.: 65—67°. Alle drei Formen sind monoklin. Zeigt die Bülow'sche Reaction (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 661, Z. 13—16 v. o.) nicht. Löslich in verdünnten Alkalien. Giebt keine Eisenchloridreaction. Liefert mit Benzenylamidin-Chlorhydrat (Hptw. Bd. IV, S 839) Benzolazo-Diphenyloxypyrimidin (S. 1085), mit Essigsäureanhydrid Benzoylglyoxylsäureester-Acetylphenylhydrazon (s. u.).

***„Phenäthylonalphenylhydrazon"** $C_6H_5.NH.N:CH.CO.C_6H_5$ (*S. 1472*). *Der Artikel ist hier zu streichen. Vgl.* **ω-Benzolazoacetophenon**, *Hptw. Bd. IV, S. 1478 und Spl. Bd. IV, S. 1072.*

Benzolazobenzoylessigsäureamid $C_{15}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5.CO.CH(.N:N.C_6H_5).CO.NH_2$. *B.* Durch Einleiten von NH_3 in die alkoholische Lösung des Esters (s. o.) unter Kühlung (B., H., *B.* **35**, 924). — Gelbe Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 163—165°. Löslich in organischen Mitteln und in verdünnten Alkalien und Säuren. Löslich in conc. Schwefelsäure mit rothgelber Farbe, die durch $K_2Cr_2O_7$ undurchsichtig braun wird.

Benzolazobenzoylessigsäure-Nitril *s. Hptw. Bd. IV, S. 1478, Z. 23—15 v. u.*

Acetylphenylhydrazon des Benzoylglyoxylsäureäthylesters $C_{19}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5.N(CO.CH_3).N:C(CO.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Benzolazobenzoylessigester (s. o.) und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure (B., H., *B.* **35**, 925). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 151°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich. Löslich in conc. Schwefelsäure mit schwachgelber Farbe. Durch Reduction mit Zinkstaub und H_2SO_4 in alkoholischer Lösung wird Acetanilid gebildet.

***Verbindung** $C_{22}H_{18}ON_4 = C_6H_5.N\!\left\langle\begin{matrix}CO.C:N.NH.C_6H_5\\ \vdots\\ N{=}C.C_6H_5\end{matrix}\right.$ (*S. 1472*). *Der Artikel ist hier zu streichen. Vgl.* **Benzolazo-Diphenylpyrazolon**, *Hptw. Bd. IV, S. 1490, Z. 22 v. u. und Spl. Bd. IV, S. 1083.*

***p-Nitrobenzolazobenzoylessigsäureäthylester** $C_{17}H_{15}O_5N_3 = C_6H_5.CO.CH(.N:N.C_6H_4.NO_2).CO_2.C_2H_5$ (*S. 1473*). *B.* Aus Benzoylacetessigester (Spl. Bd. II, S. 1076) und diazotirtem p-Nitranilin (Spl. Bd. II, S. 143) in essigsaurer Lösung (Bülow, Hailer, *B.* **35**, 926). — Schmelzp.: 114°. Zeigt weder die Bülow'sche, noch die Eisenchlorid-Reaction. Löslich in Natronlauge und heisser Sodalösung mit rothvioletter Farbe.

Benzolazo-m-Nitrobenzoylessigsäureäthylester $C_{17}H_{15}O_5N_3 = NO_2.C_6H_4.CO.CH(.N:N.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus m-Nitrobenzoylacetessigester und Diazobenzol in essigsaurer Lösung (B., H., *B.* **35**, 933). — Gelbbraune Spiesse. Schmelzp.: 134—135°. Zeigt die Bülow'sche Reaction nicht.

Benzolazo-p-Nitrobenzoylessigsäureäthylester $C_{17}H_{15}O_5N_3 = NO_2.C_6H_4.CO.CH(.N:N.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus p-Nitrobenzoylacetessigester (Hptw. Bd. II, S. 1867, Z. 12 v. u.) und Diazobenzol in essigsaurer Lösung (B., H., *B.* **35**, 932). Aus Benzolazo-Mononitrodibenzoylessigester (S. 1063) und verdünntem Ammoniak (B., H., *B.* **35**, 938). — Gelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 126—127° (unter Zersetzung). Löslich in wässerigen Alkalien. Löslich in conc. Schwefelsäure mit rothgelber Farbe.

o-Toluolazo-benzoylessigsäureäthylester $C_{18}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5.CO.CH(.N:N.C_6H_4.CH_3).CO_2.C_2H_5$. Gelbrothe Prismen. Schmelzp.: 86° (Bülow, Hailer, *B.* **35**, 926).

Biphenyl-Bisazobenzoylessigsäureäthylester $[C_6H_5.CO.C(CO_2.C_2H_5):N.NH.C_6H_4-]_2$, *s. S. 945.*

o-Benzoësäureazo-benzoylessigsäure $C_{16}H_{12}O_5N_2 = C_6H_5.CO.CH(.N:N.C_6H_4.CO_2H).CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Aethylesters (s. u.) (Bülow, Hailer, *B.* **35**, 928). — Gelb gefärbt. Schmelzp.: 220° (unter Zersetzung). Löslich in Alkalien. Liefert durch Umsetzung des Ammoniumsalzes mit Metallsalzlösungen unlösliche Salze.

o-Benzoësäureazo-benzoylessigsäureäthylester $C_{18}H_{16}O_5N_2 + H_2O = C_6H_5.CO.CH(.N:N.C_6H_4.CO_2H).CO_2.C_2H_5 + H_2O$. *B.* Aus Benzoylacetessigester (Spl. Bd. II, S. 1076) und diazotirter Anthranilsäure (Spl. Bd. II, S. 779) in essigsaurer Lösung (B., H., *B.* **35**, 927). Aus Phenacetylbenzoylessigester und diazotirter Anthranilsäure in alkoholisch-essigsaurer Lösung (B., H., *B.* **35**, 936). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 145—147°. Enthält im lufttrockenen Zustande 1 Mol. H_2O. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Löslich in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die durch $K_2Cr_2O_7$ braunroth wird.

o-Benzoësäureazo-3-Phenylisoxazolon(5) $C_{16}H_{11}O_4N_3$ =

N.O.CO CO_2H

C_6H_5.C CH.N:N⟨ ⟩. *B.* Aus Benzoësäureazobenzoylessigester (s. o.) und Hydroxylaminchlorhydrat in eisessigsaurer Lösung (B., H., *B.* **35**, 928). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 245—250°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heisser Natronlauge.

13a. Nitril der Benzolazo-o-Toluylessigsäure *s. Hptw. Bd. IV, S. 1478, Z. 13 v. u.*

13b. Derivate der Säuren $C_{15}H_{20}O_3$.

Benzolazo-d-santonige Säure $C_{21}H_{24}O_3N_2 = C_6H_5.N:N.C_{15}H_{19}O_3$. *B.* Aus d-santoniger Säure (Spl. Bd. II, S. 977) und Diazobenzol in alkalischer Lösung (Wedekind, O. Schmidt, *B.* **36**, 1394). — Rothe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 250°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Aether.

Benzolazodesmotroposantonige Säure $C_{21}H_{24}O_3N_2 = C_6H_5.N:N.C_{15}H_{19}O_3$. *B.* Aus desmotroposantoniger Säure (Spl. Bd. II, S. 978) und Diazobenzol in alkalischer Lösung (W., O. Sch., *B.* **36**, 1893). — Rothe Blättchen. Schmelzp.: 218°.

p-Toluolazodesmotroposantonige Säure $C_{22}H_{26}O_3N_2 = CH_3.C_6H_4.N:N.C_{15}H_{19}O_3$. Rothe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 214°. Schwierig löslich in Soda (Wedekind, O. Schmidt, *B.* **36**, 1394).

14. *Derivate der Säuren $C_{11}H_8O_3$ (*S. 1473*).

***Benzolazo-2-Oxynaphtoësäure(3)** $C_{17}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5.N:N.C_{10}H_5(OH).CO_2H$ (*S. 1473*). *B.* Durch Einwirkung von Diazobenzol auf Methylendi-β-oxynaphtoësäure (Hptw. Bd. II, S. 2038) in alkalischer Lösung (Strohbach, *B.* **34**, 4164).

15. Derivat der Benzalacetessigsäure $C_{11}H_{10}O_3 = C_6H_5.CH:CH.CO.CH_2.CO_2H$.

2-Benzolazo-5-p-Nitrophenylpenten(4)-on(3)-säure(1)-Aethylester $C_{19}H_{17}O_5N_3 = NO_2.C_6H_4.CH:CH.CO.CH(N:N.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Benzolazoacetessigester (S. 460—461) und p-Nitrobenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 10) bei Gegenwart von NaOH in alkoholischer Lösung; man zerlegt das sich ausscheidende Natriumsalz mit Essigsäure (Prager, *B.* **36**, 1450). — Gelbliches Pulver. Färbt sich oberhalb 100° dunkler und schäumt bei 155° auf. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sonst schwer löslich. Die alkoholische Lösung ist nur schwach gefärbt. Löslich in conc. Schwefelsäure mit starker grüngelber Farbe. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Benzolazo-p-Nitrobenzalaceton (S. 1078). — $Na.C_{19}H_{16}O_5N_3$. Orangefarbenes Krystallpulver. Sehr wenig löslich in Alkohol und kaltem Wasser.

Q. *Derivate der Säuren mit vier und mehr Atomen Sauerstoff

(*S. 1473—1475*).

1. *Derivate der Säuren mit vier Atomen Sauerstoff (*S. 1473—1475*).

1. *Derivate der Malonsäure $C_3H_4O_4$ (*S. 1473*).

Benzolazomalonsäure $C_6H_5.N:N.CH(CO_2H)_2 = C_6H_5.NH.N:C(CO_2H)_2$ *u.* **Derivate** *s.* **Mesoxalsäurephenylhydrazon** *u.* **Derivate** *Hptw. Bd. IV, S. 720—721 u. Spl. Bd. IV, S. 469, ferner* **Benzolazocyanessigsäure** *u.* **Derivate** *Hptw. Bd. IV, S. 1454 bis 1456 u. Spl. Bd. IV, S. 1051—1053.*

Toluolazomalonsäure bis Pseucumolazomalonsäure. Halbnitril-Derivate *s. unter* **Toluolazocyanessigsäure bis Pseudocumolazocyanessigsäure** *Hptw. Bd. IV, S. 1456—1457 und Spl. Bd. IV, S. 1053—1054.*

Naphtalinazomalonsäure. Halbnitrilderivate *s. unter* **Naphtylhydrazoncyanessigsäure**, *Hptw. Bd. IV, S. 1457.*

Biphenylbisazomalonsäure $[(HO_2C)_2CH.N:N.C_6H_4—]_2 = [(HO_2C)_2C:N.NH.C_6H_4—]_2$ *u.* **Derivate** *s.* **Bismesoxalsäurederivate des Biphenylendihydrazins** *S. 944—945.*

Bitolylbisazomalonsäure $[(HO_2C)_2C:N.NH.C_6H_3(CH_3)—]_2$ *s.* **Bismesoxalsäurederivate des Bitolylendihydrazins** *S. 947—948.*

1a. Derivat der **Propanonalsäure** $C_3H_2O_4$ = HCO.CO.CO_2H.

3-Benzolazopropanonalsäure-Phenylhydrazon(3) $(C_6H_5.N:N)(C_6H_5.NH.N:)C.CO.CO_2H$ *u.* Derivate *s.* **Formazylglyoxylsäure** u. s. w. *Hptw. Bd. IV, S. 1228 u. Spl. Bd. IV, S. 893–894.*

Benzolazoderivat des 2-Phenylhydrazons vom Propanonalnitril *s.* **Benzolazoglyoxylylcyanidphenylhydrazon,** *Hptw. Bd. IV, S. 1476.*

1b. Derivat einer **Säure** $C_4H_4O_4$.

Benzolazotetronsäure $O<\begin{matrix}CH_2.C(OH)\\CO.\ddot{C}.N:N.C_6H_5\end{matrix}$ *s.* **Phenylhydrazon des Diketobutyrolactons** *S. 465.*

2. *Derivate der **Säuren** $C_5H_6O_4$ (*S. 1473*).

2) ***Benzolazoglutaconsäure*** $HO_2C.C(:N.NH.C_6H_5).CH:CH.CO_2H$ *s. S. 467.*

6a. Derivate der **5-Phenyl-Pentanon(3)-ol(5)-säure(1)** $C_{11}H_{12}O_4$ = $C_6H_5.CH(OH)CH_2.CO.CH_2.CO_2H$.

2-Benzolazo-5-p-Nitrophenyl-Pentanon(3)-ol(5)-säure(1)-Aethylester $C_{19}H_{19}O_6N_3$ = $NO_2.C_6H_4.CH(OH)CH_2.CO.CH(.N:N.C_6H_5)CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Benzolazo-3-Methylimino-5-p-Nitrophenyl-Pentanol(5)-säure(1)-Aethylester (s. u.) mit verdünnter Essigsäure auf ca. 70° (Prager, *B.* **35**, 1863). — Schwachgelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 147–148° (corr.). Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Petroleumäther. Liefert bei mehrstündigem Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure das Lacton $C_{17}H_{13}O_5N_3$ (s. u.).

2-Benzolazo-5-p-Nitrophenyl-Pentanon(3)-olid(1,5) $C_{17}H_{13}O_5N_3$ = $NO_2.C_6H_4.CH.CH_2.CO.CH(N:N.C_6H_5).CO$ (CH und CO über O verbunden). *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 2-Benzolazo-3-Methylimino-5-p-Nitrophenyl-Pentanol(5)-säure(1)-Aethylester (s. u.) oder von 2-Benzolazo-p-5-Nitrophenyl-Pentanon(3)-ol(5)-säure(1)Aethylester (s. o.) mit alkoholischer Schwefelsäure (P., *B.* **35**, 1864). — Orangefarbene Krystalle. Bräunt sich gegen 215°, schäumt bei 218° (corr.) unter Schwärzung auf. Sehr wenig löslich in organischen Mitteln, löslich in heissen Aetzalkalien.

2-Benzolazo-3-Methylimino-5-p-Nitrophenyl-Pentanol(5)-säure(1)-Aethylester $C_{20}H_{22}O_5N_4$ = $NO_2.C_6H_4.CH(OH).CH_2.C(:N.CH_3).CH(.N:N.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus p-Nitrobenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 10) und Benzolazo-Methylaminocrotonsäureester (S. 461) (P., *B.* **34**, 3605; **35**, 1862). — Gelbe Krystalle. Schmelzp. (bei raschem Erhitzen): 123–125°. Löslich in heissem Benzol und Aceton, unlöslich in Petroleumäther. Löst sich in verdünnten Säuren ohne Zersetzung; beim Erhitzen der sauren Lösungen auf ca. 70° erfolgt Zersetzung in Methylamin und 2-Benzolazo-5-p-Nitrophenyl-Pentanon(3)-ol(5)-säure(1)-Aethylester (s. o.). Liefert bei der Reduction mit Zink und Salzsäure in Eisessiglösung 1 Mol.-Gew. Anilin.

7. *Derivate der **Säuren** $C_{15}H_{20}O_4$ (*S. 1474*).

***Santonsäuredisazobenzol, Bisbenzolazosantonsäure** $C_{27}H_{28}O_4N_4$ = $(C_6H_5.N:N)_2C_{15}H_{18}O_4$ (*S. 1474*). Zur Constitution vgl.: Wedekind, O. Schmidt, *B.* **36**, 1387. — Bei der Reduction mit $SnCl_2$ + HCl entsteht zunächst eine Aminoazoverbindung $C_{15}H_{18}O_4(NH_2).N:N.C_6H_5$ (s. u.) (W., *B.* **36**, 1395).

Aminoazoverbindung $C_{21}H_{25}O_4N_3$ = $C_{15}H_{18}O_4(NH_2).N:N.C_6H_5$. *B.* Durch Reduction von Bisbenzolazosantonsäure (s. o.) mit $SnCl_2$ + HCl (W., *B.* **36**, 1395). — $(C_{21}H_{25}O_4N_3.HCl)_2SnCl_4$. Rothes Pulver. Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Aether und Ligroïn, schwer löslich in Wasser. Löslich in warmen Alkalien mit violettrother Farbe. Wird durch weitere Behandlung mit $SnCl_2$ + HCl entfärbt.

o-Bitolyldisazodisantonsäure $C_{44}H_{54}O_8N_4$ = $[-C_6H_3(CH_3)N:N.C_{15}H_{19}O_4]_2$. *B.* Aus Tetrazobitolylchlorid (S. 1120) und Santonsäure (Spl. Bd. II, S. 1044) in Gegenwart von NaOH (W., *B.* **36**, 1396). — Gelbes amorphes Pulver. Schmelzp.: 164–166°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer in Benzol.

Benzolazodesmotroposantonin $C_{21}H_{22}O_2N_2$ =

```
                  CH₂   C.CH₃
        O—HC⟋  ⟍C⟋  ⟍C.N:N.C₆H₅
OC⟨        |        |
        HC.HC⟍  ⟋C⟍  ⟋C.OH
         CH₃    CH₂   C.CH₃
```

B. Aus Desmotroposantonin (Spl. Bd. II, S. 1046) und Diazobenzol in alkalischer Lösung (Wedekind, O. Schmidt, *B.* **36**, 1391). — Gelbe Nadeln aus

Benzol. Schmelzp.: 260°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether und Aceton, leichter in Benzol und Eisessig, am leichtesten in Chloroform, unlöslich in Alkalicarbonaten. In fixen Alkalien schwierig auflösbar.

o-Nitrobenzolazo-Desmotroposantonin $C_{21}H_{21}O_5N_3 = O_2N.C_6H_4.N:N.C_{15}H_{17}O_3$. Rothe Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 275° (unter Zersetzung). Unlöslich in allen kalten Lösungsmitteln (W., O. Sch., *B.* **36**, 1392).

p-Benzolsulfonsäureazo-Desmotroposantonin $C_{21}H_{22}O_6N_2S = HO_3S.C_6H_4.N:N.C_{15}H_{17}O_3$. Rothe Blättchen. Schmelzp.: 269°. Schwer löslich in Aether, Benzol und Chloroform, leicht in Eisessig. Die rothgelbe Lösung in Soda wird mit Aetzalkali dunkelviolett (W., O. Sch., *B.* **36**, 1392).

p-Benzoësäureazo-Desmotroposantonin $C_{22}H_{22}O_5N_2 = HO_2C.C_6H_4.N:N.C_{15}H_{17}O_3$. Rothe Krystalle aus Alkohol. Zersetzungspunkt: 260°. Schwer löslich in kaltem Benzol, Chloroform und Alkohol. Löst sich in Soda langsam mit gelber Farbe, die durch Aetzalkali in Roth umschlägt (W., O. Sch., *B.* **36**, 1392).

p-Toluolazo-Desmotroposantonin $C_{22}H_{24}O_3N_2 = CH_3.C_6H_4.N:N.C_{15}H_{17}O_3$. Rothe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 275°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol, leichter in Chloroform (W., O. Sch., *B.* **36**, 1391).

8. *Derivate der Säuren $C_8H_6O_4$ (*S. 1474—1475*).

3) ***4,4'-Azophtalsäure*** $C_{16}H_{10}O_8N_2$ = $(HO_2C)_2C_6H_3 \cdot N:N \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Aus 4-Nitrophtalsäure (Spl. Bd. II, S. 1061) durch Reduction mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung oder aus 5,5'-Azophtalid (S. 1058) durch Oxydation mit alkalischer $KMnO_4$-Lösung (Bogert, Boroschek, *Am. Soc.* **23**, 759). — Lachsfarbenes krystallinisches Pulver. Löslich in heissem Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Die nach der ersten Methode dargestellte Verbindung schmilzt nicht bis 360°, die nach der zweiten erhaltene schmilzt bei 285—300° unter Zersetzung; der Grund der Verschiedenheit konnte nicht ermittelt werden. — $Ag_4.C_{16}H_6O_8N_2$. Rothes krystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser.

10. *Derivate der Benzoylbrenztraubensäure (*S. 1475*).

[Benzolazo]-p-N-Benzoylbrenztraubensäureäthylester-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäurediäthylester $C_{30}H_{31}O_8N_3$ = $\begin{matrix} C_2H_5.O_2C.C:C(CH_3) \\ C_2H_5.O_2C.C:C(CH_3) \end{matrix} > N.C_6H_4.CO.CH(.N:N.C_6H_5).CO.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus dem Triäthylester der 2,5-Dimethylpyrrol-3,4-Dicarbonsäure-1-Benzoylbrenztraubensäure (S. 77, Z. 12 v. o.) und Benzoldiazoniumchloridlösung in verdünntem Alkohol (Bülow, Nottbohm, *B.* **36**, 396). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 122°. Schwer löslich in Ligroïn, sonst leicht löslich. Löslich in conc. Schwefelsäure mit gelber, durch Oxydationsmittel braun werdender Farbe.

11a. Derivate der Biphenyldicarbonsäuren $C_{14}H_{10}O_4$.

Azoderivate aus Benzidindicarbonsäure (3,3') *s. Hptw. Bd. IV, S. 1557, Z. 21 bis 3 v. u.*

Diphenylindicarbonsäuredisazophenol $C_{26}H_{18}O_6N_4$ = $[HO.C_6H_4.N:N.C_6H_3(CO_2H)-]_2$. *B.* Aus diazotirter Diphenylindicarbonsäure (Spl. Bd. II, S. 1092) und Phenol (Höchster Farbw., D.R.P. 69541; *Frdl.* III, 26). — Orangerother Niederschlag. — Natriumsalz. Orangerothe Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

11b. Derivate der Diphenylmethandicarbonsäure (3,3') $C_{15}H_{12}O_4 = CH_2[C_6H_4(CO_2H)]_2$.

Diphenylmethandicarbonsäuredimethylester-disazo-Phenol $C_{29}H_{24}O_6N_4 = CH_2[C_6H_3(CO_2.CH_3)^3.N:N.C_6H_4.OH^4]_2$. *B.* Aus diazotirtem 4,4'-Diaminodiphenylmethandicarbonsäure(3,3')-Dimethylester und alkalischer Phenollösung (Meuser, *J. pr.* [2] **63**, 253). — Braunrothes Pulver. Löslich in Ammoniak, unlöslich in den meisten Mitteln.

Diphenylmethandicarbonsäuremethylester-disazo-β-Naphtol $C_{37}H_{28}O_6N_4 = CH_2[C_6H_3(CO_2.CH_3).N:N.C_{10}H_6.OH]_2$. *B.* Aus diazotirtem 4,4'-Diaminodiphenylmethandicarbonsäure(3,3') Dimethylester und alkalischer β-Naphtollösung (M., *J. pr.* [2] **63**, 252). — Dunkelrothe, grünschimmernde Krystalle aus Eisessig. Unlöslich in Alkalien und den meisten Mitteln.

IIc. Derivate der **Dibenzoylessigsäure** $C_{16}H_{12}O_4 = (C_6H_5.CO)_2CH.CO_2H$.

Benzolazodibenzoylessigsäureäthylester $C_{24}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5.N:N.C(CO.C_6H_5)_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Dibenzoylessigester (Hptw. Bd. II, S. 1896) und Diazobenzol in alkoholisch-essigsaurer Lösung (BÜLOW, HAILER, *B.* **35**, 935). — Gelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 116°. Schwer löslich in Ligroïn, sonst leicht löslich. Löslich in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe; die Lösung wird durch Oxydationsmittel rothbraun. Unlöslich in verdünnten kalten Alkalien. In der Wärme tritt Verseifung und Abspaltung einer Benzoylgruppe unter Bildung von Benzolazobenzoylessigester (S. 1059) ein.

Benzolazo-Mononitrodibenzoylessigsäureäthylester $C_{24}H_{19}O_6N_3 = C_6H_5.N:N.C(CO.C_6H_5)(CO.C_6H_4.NO_2).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus p-Nitrobenzoylbenzoylessigester und diazotirtem Anilin in alkoholisch-essigsaurer Lösung (B., H., *B.* **35**, 937). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 105°. Unlöslich in Ligroïn, sonst leicht löslich. Unlöslich in verdünnten kalten Alkalien, löslich beim Erwärmen unter Zersetzung. Liefert mit verdünntem Ammoniak (nach Ansäuern der Lösung) Benzolazo-p-Nitrobenzoylessigester (S. 1059).

2) *Derivate der Säuren mit fünf Atomen Sauerstoff (*S. 1475, Nr. 12*).

Derivate der Oxalessigsäure $C_4H_4O_5 = HO_2C.CO.CH_2.CO_2H$.

Benzolazoderivat des Oxalessigsäurehalbnitril-Aethylesters *s.* **Benzolazocyanbrenztraubensäureester**, *Hptw. Bd. IV, S. 1467, Z. 2—5 v. o. (vgl. Berichtigung im Spl. Bd. IV, S. 1056).*

Biphenylbisazooxalessigsäure $[HO_2C.CO.CH(CO_2H).N:N.C_6H_4—]_2 = [HO_2C.CO.C(CO_2H):N.NH.C_6H_4—]_2$. *Derivate s.* **Bisbutandiondisäurederivat des Biphenylendihydrazins**, *S. 945.*

Bitolylbisazooxalessigsäure $[HO_2C.CO.CH(CO_2H).N:N.C_6H_3(CH_3)—]_2 = [HO_2C.CO.C(CO_2H):N.NH.C_6H_3(CH_3)—]_2$. **Diäthylester** *s. S. 948.*

Derivate der Acetondicarbonsäure $C_5H_6O_5 = HO_2C.CH_2.CO.CH_2.CO_2H$.

p-Nitrobenzolazo-Acetondicarbonsäurediäthylester $C_{15}H_{17}O_7N_3 = NO_2.C_6H_4.N_2.CH(CO_2.C_2H_5).CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = NO_2.C_6H_4.NH.N:C(CO_2.C_2H_5).CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Acetondicarbonsäurediäthylester (Spl. Bd. I, S. 875) mit p-Nitroisodiazobenzolnatrium (S. 1107) in neutraler, Soda- oder schwach ätzalkalischer Lösung oder mit p-Nitrobenzoldiazoniumsalzen (S. 1107) in essigsaurer Lösung, neben anderen Producten (BÜLOW, HÖPFNER, *B.* **34**, 77). — Gezähnte gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol und Benzol. In Alkalien mit kirschrother Farbe löslich. Liefert durch anhaltendes Kochen mit Wasser p-Nitrobenzolazoacetessigester (S. 1056). Durch längeres Kochen mit verdünnter Salzsäure entsteht 4-p-Nitrobenzolazo-1-p-Nitrophenyl-3-Methylpyrazolon(5) (S. 1078—1079), neben p-Nitrobenzolazoacetessigsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1467). Bei der Einwirkung von wässerig alkoholischem Kali bildet sich Anhydro-p-Nitrobenzolazoacetondicarbonsäure (s. u.); mit Ammoniak entsteht α-p-Nitrobenzolazo-β-Ketoglutarimid (S. 1064) neben anderen Producten.

Phenylhydrazon $C_{21}H_{23}O_6N_5 = NO_2.C_6H_4.N_2.C_3H_2(:N.NH.C_6H_5)(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Durch 48-stdg. Einwirkung von Phenylhydrazin auf eine kalte alkoholische Lösung des p-Nitrobenzolazoacetondicarbonsäurediäthylesters (s. o.) (B., H., *B.* **34**, 84). — Rothe Krystalle. Schmelzp.: 160°. Lösung in kalter conc. Schwefelsäure bläulichroth.

Oxim $C_{15}H_{18}O_7N_4 = NO_2.C_6H_4.N_2.C_3H_2(:N.OH)(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Zufügen einer 20%igen Lösung von 0,6 g Hydroxylaminchlorhydratlösung zu einer 60° warmen Lösung von 3 g p-Nitrobenzolazo-Acetondicarbonsäurediäthylester (s. o.) in 50 ccm Alkohol (B., H., *B.* **34**, 89). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 160°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Geht in siedendem Eisessig leicht in 3-p-Nitrobenzolazoessigsäureäthylester-Isoxazolon (s. u.) über.

3-p-Nitrobenzolazoessigsäureäthylester-Isoxazolon(5) $C_{13}H_{12}O_6N_4 =$
N.O.CO
$NO_2.C_6H_4.N_2.CH(CO_2.C_2H_5).C \cdot CH_2$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von 5 g p-Nitrobenzolazo-Acetondicarbonsäureäthylester (s. o.) in 50 ccm Alkohol mit einer conc. wässerigen Lösung von 0,6 g salzsaurem Hydroxylamin (B., H., *B.* **34**, 89). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 162—163°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Benzol und Eisessig. Lösung in conc. Schwefelsäure gelbgrün, in verdünnter Natronlauge rothgelb.

Anhydro-p-Nitrobenzolazoacetondicarbonsäure $C_{11}H_7O_6N_3 =$
$NO_2.C_6H_4.N.N:C.CO_2H$
$C:CH.CO_2H$? *B.* Durch Zufügen von 40 ccm einer 10%igen Kalilauge

zu einer Lösung von 10 g p-Nitrobenzolazo-Acetondicarbonsäureester (S. 1063) in 100 ccm Alkohol und Zerlegen des innerhalb 24 Stunden auskrystallisirten Kaliumsalzes (gelbe Nadeln) mit Salzsäure (B., H., *B.* **34**, 81). — Farblose Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 251°. Löslich in Alkohol, Eisessig und heissem Wasser. Kaum löslich in Aether und Benzol. Die stark sauer reagirende wässerige Lösung wird von $FeCl_3$ röthlichbraun gefärbt. Erweist sich beim Titriren als zweibasisch. Beim Kochen mit Barythydrat entsteht ein hellgelbes Baryumsalz (B., H., *B.* **34**, 76). — Saures NH_4-Salz $NH_4.C_{11}H_8O_6N_3$. Weisse Krystalle. Schmelzp.: 275°. Leicht löslich in Wasser. — Saures Silbersalz $Ag.C_{11}H_8O_6N_3$. Weisse Nädelchen. Schwer löslich in siedendem Wasser. Schwärzt sich leicht. — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2.C_{11}H_7O_6N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 210°.

Monoäthylester der Anhydro-p-Nitrobenzolazoacetondicarbonsäure $C_{13}H_{11}O_6N_3$ = $NO_2.C_6H_4.N.N:C.CO_2.H$ / $C:CH.CO_2.C_2H_5$ (N und C verbunden). *B.* Durch 12-stdg. Stehen der Anhydrosäure (s. o.) mit alkoholischer Salzsäure (B., H., *B.* **34**, 83). Entsteht auch aus p-Nitrobenzolazo-Acetondicarbonsäurediäthylester (S. 1063) durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid (B., H., *B.* **34**, 75). — Nadeln (aus 80%igem Alkohol). Schmelzp.: 180°. Schwer löslich in heissem Wasser, langsam löslich in Soda und verdünnter Aetzlauge.

p-Nitrobenzolazo-Acetondicarbonsäureimid, α-p-Nitrobenzolazo-β-Ketoglutarimid $C_{11}H_8O_5N_4$ = $NO_2.C_6H_4.\overset{H}{\overline{N.N}}.C.CO$ / $OC<$ / $H_2C.CO$ $>NH$? *B.* Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf p-Nitrobenzolazo-Acetondicarbonsäurediäthylester (S. 1063), neben anderen Producten (B., H., *B.* **34**, 90). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol oder Essigsäure). Schwer löslich in Benzol und Chloroform.

Phenylhydrazon $C_{17}H_{14}O_4N_6$ = $NO_2.C_6H_4.N.\overset{H}{N}.C.CO$ / $C_6H_5.NH.N:C<$ / $H_2C.CO$ $>NH$. Braune krystallinische Masse aus Eisessig. Schmelzp.: 175°. Schwer löslich in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Lösung in Natronlauge orangegelb (B., H., *B.* **34**, 90).

*Derivate der Opiansäure $C_{10}H_{10}O_5$ = $C_6H_2(O.CH_3)(O.CH_3)(CO_2H)(CHO)$ (*S. 1475 sub Nr. 12*).

S. 1475, Z. 20 v. u. statt: **„Azoopiansäure"** *lies:* **„Azoverbindung aus Nitrosoopiansäure".**

Azoopiansäure $C_{20}H_{16}O_{10}N_2$ = $[(CH_3O)_2C_6H(COH)(CO_2H).N:]_2$. (*Wirkliche Azoopiansäure, nicht die im Hptw. Bd. IV, S. 1475 so genannte Verbindung*). *B.* Man bringt allmählich bei 0° zu 5 g in Eiswasser suspendirter Nitroopiansäure (Spl. Bd. II, S. 1121) Natriumamalgam von 2% (Claus, Predari, *J. pr.* [2] **55**, 173). — Mikroskopische gelbe Nadeln. Schmelzp.: 174° (unter Zersetzung). Schwer löslich in kochendem Wasser, löslich in heissem Alkohol und Eisessig. Hydroxylamin erzeugt das Azohemipinsäureimid (S. 1065), Phenylhydrazin das Derivat $C_{32}H_{26}O_6N_6$ (S. 1065). Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht eine Verbindung $C_{10}H_{15}O_9N_5$(?) (rothes Krystallpulver, Schmelzp.: über 280°). Beim Kochen mit conc. Salzsäure entsteht eine isomere Verbindung $C_{10}H_9O_5N$, die bei 300° noch nicht schmilzt. — $Na_2C_{20}H_{14}O_{10}N_2 + 3H_2O$. Gelbe Kryställchen. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $K_2.C_{20}H_{14}O_{10}N_2 + 6H_2O$. Orangegelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $Pb.C_{20}H_{14}O_{10}N_2$. Gelber Niederschlag. — $Cu.C_{20}H_{14}O_{10}N_2$. Hellgrüner Niederschlag.

Azoopiananhydroacetat $C_{24}H_{22}O_{12}N_2$ = $[CH_3.CO\,O.CH<^{O}_{CO}>C_6H(OCH_3)_2.N:]_2$. *B.* Durch Kochen von Azoopiansäure (s. o.) mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (C., P., *J. pr.* [2] **55**, 182). — Gelbe Kryställchen. Schmelzp.: 210°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol u. s. w., leicht löslich in Eisessig, dunkelviolett löslich in conc. Schwefelsäure. Unlöslich in verdünnten Alkalien.

Phenylhydrazinderivat der Azoopiansäure $C_{32}H_{26}O_6N_6$ =

```
          N ——CH      N ———— N      CH—N
C6H5.N<   ·             ·      ·         ·      >N.C6H5
          CO·< ——— >             < ——— >·CO
               ·      ·           ·      ·
            OCH3  OCH3          OCH3  OCH3
```

B. Durch Erhitzen von Azoopiansäure (S. 1064) und Phenylhydrazin in Eisessig (C., P., *J. pr.* [2] **55**, 179). — Rothe Kryställchen (aus heissem Eisessig). Schmelzp.: 258°. Unlöslich in Ammoniak und fixen Alkalien. In conc. Schwefelsäure und Salzsäure mit tiefrother Farbe löslich.

*Derivate der Säuren mit sechs und mehr Atomen Sauerstoff (*S. 1475, Nr. 13*).

Derivat der 2-Methylpentanol(2)-on(4)-disäure $C_6H_8O_6$ = $CO_2H.C(CH_3)(OH).CH_2.CO.CO_2H$.

Als Azoderivat der entsprechenden Lactonsäure kann das **β-Phenylhydrazon der Diketovalerolactoncarbonsäure** (S. 472) *aufgefasst werden.*

Derivate der Diacetbernsteinsäure $C_8H_{10}O_6$ = $HO_2C.CH(CO.CH_3).CH(CO.CH_3).CO_2H$.

Benzolazo-Diacetbernsteinsäurediäthylester $C_{18}H_{22}O_6N_2$ = $C_2H_5.O_2C.C(CO.CH_3)(N:N.C_6H_5).CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Diacetbernsteinsäureester (Spl. Bd. I, S. 417—418) und Benzoldiazoniumchlorid in essigsaurer Lösung (Bülow, Schlesinger, *B.* **32**, 2885). — Gelbliche Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 108°. Ziemlich leicht löslich, ausser in Ligroïn, unlöslich in verdünnter Soda. Geht bei 10-stdg. Kochen mit Wasser, sowie beim Erhitzen im Vacuum in 1-Phenyl-5-Methylpyrazoldicarbonsäure(3,4)-Diäthylester (S. 353—354) über (vgl.: Stolz, *B.* **33**, 263; B., *B.* **33**, 3266).

p-Toluolazo-Diacetbernsteinsäurediäthylester $C_{19}H_{24}O_6N_2$ = $CH_3.C_6H_4.N:N.C(CO.CH_3)(CO_2.C_2H_5).C(CO_2.C_2H_5):C(OH).CH_3$. *B.* Aus β-Diacetbernsteinsäureester (Schmelzpunkt: 90°, vgl. Spl. Bd. I, S. 418), 3%iger p-Toluoldiazoniumchloridlösung (S. 1112) und Natriumacetat in Alkohol (B., Sch., *B.* **33**, 3363). — Gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt: 119—120°. Leicht löslich, ausser in Ligroïn.

β-Naphtalinazo-Diacetbernsteinsäurediäthylester $C_{22}H_{24}O_6N_2$ = $C_{10}H_7.N:N.C(CO.CH_3)(CO_2.C_2H_5).CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Durch Einfliessenlassen von 55 ccm einer 2%igen β-Naphtalindiazoniumchloridlösung (S. 1118) zu einer Lösung von 2 g Diacetbernsteinsäureester (Spl. Bd. I, S. 417—418) in 75 ccm Alkohol und Zufügen von Natriumacetat (Bülow, Schlesinger, *B.* **33**, 3366). — Röthlichgelbe Krystalle. Schmelzp.: 108°.

Derivat der 3,4-Dioxybenzoldicarbonsäure(1,2) $C_8H_6O_6$ = $(HO)_2C_6H_2(CO_2H)_2$.

Azohemipinsäureimid $C_{20}H_{16}O_8N_4$ =
$HN<{}^{OC}_{OC}>C_6H(O.CH_3)_2.N:N.C_6H(O.CH_3)_2<{}^{CO}_{CO}>NH$. *B.* Bei längerem Kochen von 1 Mol.-Gew. Azoopiansäure (S. 1064) mit 2 Mol.-Gew. $NH_3O.HCl$ in Alkohol von 90% (Claus, Predari, *J. pr.* [2] **55**, 181). — Gelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 250° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in den Lösungsmitteln.

Derivate der Cetrarsäure.

Benzolazoderivat aus Cetrarsäure $C_{25}H_{22}O_7N_2$. *B.* Aus 2 g Cetrarsäure (Spl. Bd. II, S. 1219) und 1 g Benzoldiazoniumsulfat in Gegenwart von Sodalösung (Simon, *Ar.* **240**, 540). — Dunkelrothe Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 220—222° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Chloroform und Xylol, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, schwerer löslich in CS_2, fast unlöslich in Sodalösung, schwer löslich in Alkalilauge. Wahrscheinlich entstanden durch Austausch einer CO_2H-Gruppe gegen einen Azobenzolrest.

Acetylderivat $C_{27}H_{24}O_8N_2$. *B.* Durch 15 Minuten langes Kochen von 1 g des Benzolazoderivats (s. o.) mit 8 g Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler (S., *Ar.* **240**, 541). — Rothe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 193—195°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, CS_2 und Eisessig, schwerer in Aether und Petroleumäther.

R. *Azoderivate der Aldehyde (*S. 1475—1476*).

Arylazoaldoxime $R.C(:N.OH).N:N.Ar$ entstehen aus Aldehyd-Arylhydrazonen $R.CH:N.NH.Ar$ durch Einwirkung von salpetriger Säure, aus Nitrosoaldehyd-Arylhydrazonen $R.C(NO):N.NH.Ar$ durch Umlagerung mittels Natriumäthylats oder Pyridins, aus Nitro-

aldehyd-Arylhydrazonen $R.C(NO_2):N.NH.Ar$ durch Reduction mit Schwefelammonium zu Arylhydrazoaldoximen und darauf folgende Oxydation oder durch Methylirung mittels Diazomethan und darauf folgende Spaltung der Methylester mit kochendem Wasser (BAMBERGER, *B.* **35**, 57; B., PEMSEL, *B.* **36**, 58).

Vor I. Derivate des Formaldehyds CH_2O.

Benzolazoformaldoxim $C_7H_7ON_3 = C_6H_5.N:N.CH:N.OH$. *B.* Durch Oxydation der entsprechenden Hydrazoverbindung (S. 1095) mit $FeCl_3$ in salzsaurer Lösung unter Eiskühlung (BAMBERGER, FREI, *B.* **35**, 1087). — Dunkelgoldgelbe Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 94°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und heissem Wasser, schwer in Ligroïn, löslich in verdünnten Alkalien. Wird durch heisse verdünnte Mineralsäuren unter Bildung von Phenol, Stickstoff, Ammoniak, Hydroxylamin und Ameisensäure zersetzt. Mit conc. Salzsäure entsteht wahrscheinlich das Hydrochlorid des Chlorphenylhydrazoformaldoxims.

Benzolazoformaldehydphenylhydrazon $C_6H_5.N:N.CH:N.NH.C_6H_5$ und analoge Verbindungen *s.* **Formazan** u. s. w., *Hptw. Bd. IV, S. 1226—1227 und Spl. Bd. IV, S. 892—893.*

Bis-Benzolazo-Formaldehyd *s. S. 429.*

Phenylhydrazon des Bis-Benzolazo-Formaldehyds, Benzolazoformazan $C_6H_5.N:N.C(:N.NH.C_6H_5).N:N.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1492 u. Spl. Bd. IV, S. 1086.*

Vor I. Derivate des Acetaldehyds $C_2H_4O = CH_3.CHO$.

Benzolazoacetaldoxim $C_8H_9ON_3$. Constitution: $C_6H_5.N:N.C(CH_3):N.OH$ (BAMBERGER, *B.* **35**, 1896). *B.* Durch kurzes Erwärmen einer alkoholischen N-Nitrosophenylhydrazin-Lösung (S. 422) mit einer wässerigen Lösung von Aldehydammoniak (Spl. Bd. I, S. 472) (VOSWINCKEL, *B.* **32**, 2485; **35**, 689, 1009; vgl. B., *B.* **35**, 756). Beim Kochen von Benzolazoäthylidennitronsäuremethylester (S. 1018) mit Wasser (B., *B.* **35**, 55; B., GROB, *B.* **35**, 70). Durch Oxydation von Benzolhydrazoacetaldoxim (S. 1095) (B., G.). Durch ½-stdg. Kochen von Benzolhydrazoacetaldoxim mit verdünntem Alkohol, neben Aethenylphenylhydrazidin (S. 741) (V., *B.* **35**, 3273). Aus (salzsaurem) Aethenylphenylhydrazidin und Hydroxylamin in conc. wässeriger Lösung (unter Zusatz von Soda) (V., *B.* **35**, 3274). Durch Einwirkung von Isoamylnitrit auf Aethanazobenzol (S. 1018) in Gegenwart von Natriumäthylat (B., PEMSEL, *B.* **36**, 58). Bei der Einwirkung von Isoamylnitrit auf Acetaldehydphenylhydrazon (S. 471) (B., P., *B.* **36**, 86). — Orangegelbe monokline (GAUBENMANN) Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 117—118° (B.). Unzersetzt destillirbar. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und siedendem Wasser, schwer in Petroleumäther. In verdünntem Alkali mit goldgelber Farbe löslich. Salzbildungsvermögen: B., *B.* **35**, 1897. Giebt mit trockenem Ammoniak in Benzol oder Aether kein Additionsproduct (V., *B.* **33**, 2784). Alkoholisches Schwefelammonium reducirt zu Benzolhydrazoacetaldoxim (B., *B.* **35**, 58). Beim Erwärmen mit Normalsalzsäure entsteht Hydroxylamin und Essigsäure; beim Uebergiessen mit conc. Salzsäure von gewöhnlicher Temperatur entsteht dagegen das Hydrochlorid des p-Chlorbenzolhydrazoacetaldoxims (S. 1095) (B., *B.* **35**, 59). Bei der Methylirung mittels Diazomethans, sowie bei der Behandlung des Natriumsalzes mit CH_3J entsteht als Hauptproduct der N-Methyläther (s. u.), als Nebenproduct der O-Methyläther (S. 1067) (B., F., *B.* **35**, 746). Bei der Behandlung des Silbersalzes mit CH_3J entsteht ausschliesslich der O-Methyläther (B., F.). — $Na.C_8H_8ON_3$. Hellgelbe Nädelchen, die beim Erhitzen verpuffen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und heissem Aceton, unlöslich in Aether und Benzol (V., *B.* **32**, 2489). — Silbersalz. Orangefarbener Niederschlag. Verpufft bei etwa 80° (V., *B.* **33**, 2795).

Verbindung $C_6H_9N_3$. *B.* Bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf Benzolazoacetaldoxim (s. o.), neben anderen Producten (V., *B.* **32**, 2489). — $C_8H_9N_3.HCl$. Nädelchen. Schmelzp.: 220°.

Verbindung $C_8H_{13}N_3 = CH_3.CH(NH_2).NH.NH.C_6H_5$? (vgl. B., *B.* **35**, 1898). *B.* Durch Reduction von Benzolazoacetaldoxim (bezw. Reductionsproducten desselben) mit $SnCl_2$ in siedender salzsaurer Lösung (V., *B.* **32**, 2488). — Leicht zersetzliches Oel von stark basischen Eigenschaften. — $C_8H_{13}N_3.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 185°.

Benzolazoacetaldoxim-N-Methyläther $C_9H_{11}ON_3 = C_6H_5.N:N.C(CH_3).N.CH_3$ (C und N durch —O— verbunden). *B.* Bei der Einwirkung von ätherischer Diazomethanlösung auf Benzolazoacetaldoxim (s. o.) oder bei der Einwirkung von CH_3J auf das Natriumsalz des Benzolazoacetaldoxims in benzolischer Suspension; als Nebenproduct entsteht der O-Methyläther (s. u.) (B., F., *B.* **35**, 746; vgl.: V., *B.* **32**, 2490; **33**, 2794; B., *B.* **35**, 758). — Orangefarbene Nadeln.

Schmelzp.: 96—96,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, ziemlich löslich in heissem Wasser. Ziemlich flüchtig mit Wasserdampf. In conc. Salzsäure mit dunkelrother Farbe löslich. Wird von Natriummethylat in 3-Methyl-1-Phenyltriazol (S. 754) verwandelt. Durch Reduction entstehen Anilin und Phenylhydrazin. HJ spaltet kein CH_3J ab.

Benzolazoacetaldoxim-O-Methyläther $C_9H_{11}ON_3 = C_6H_5.N:N.C(CH_3):N.O.CH_3$. *B.* Bei der Einwirkung von CH_3J auf das Silbersalz des Benzolazoacetaldoxims (S. 1066) (B., F., *B.* **35**, 747; vgl.: V., *B.* **33**, 2795; B., *B.* **35**, 757). Entsteht in geringer Menge neben dem N-Methyläther (s. o.) bei der Einwirkung von Diazomethan auf Benzolazoacetaldoxim oder von CH_3J auf dessen Natriumsalz (B., F.). — Orangerothes, in der Kältemischung erstarrendes Oel. Kp_{19}: 133—134°. Löslich in organischen Mitteln, sehr wenig löslich in Wasser. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf. Wird beim Kochen mit Natriummethylatlösung nicht angegriffen. Reagirt mit conc. Salzsäure unter Bildung von p-Chlorbenzolhydrazoacetaldoxim-O-Methyläther (S. 1095) HJ spaltet CH_3J ab.

O-Aethyläther $C_{10}H_{13}ON_3 = C_6H_5.N:N.C(CH_3):N.O.C_2H_5$. Orangegelbe Blätter. Schmelzp.: 39—39,5°. Leicht löslich in organischen Mitteln. Leicht flüchtig mit Wasserdampf (B., F., *B.* **35**, 755).

O-Isopropyläther $C_{11}H_{15}ON_3 = C_6H_5.N:N.C(CH_3):N.O.CH(CH_3)_2$. Hellrothes, mit Wasserdampf flüchtiges Oel (B., F., *B.* **35**, 755).

Pikrylderivat des Benzolazoacetaldoxims $C_{14}H_{10}O_7N_6$. *B.* Aus Benzolazoacetaldoxim (S. 1066) und Pikrylchlorid (Spl. Bd. II, S. 51) in Alkohol (V., *B.* **33**, 2798). — Orangefarbene Nädelchen (aus Benzol + Ligroïn). Verpufft bei 140°. Unlöslich in Alkohol und Ligroïn, leicht löslich in Benzol.

Acetylderivat des Benzolazoacetaldoxims $C_{10}H_{11}O_2N_3$. *B.* Aus Benzolazoacetaldoxim (S. 1066) und Acetylchlorid, sowie aus seinem Natrium- oder Silbersalz durch Essigsäureanhydrid (V., *B.* **33**, 2797). — Goldglänzende Nädelchen (aus Alkohol + Wasser). Schmelzp.: 108°. Löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. Wird von Alkalien schon in der Kälte verseift.

Carbanilsäurederivat des Benzolazoacetaldoxims $C_{15}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5.N:N.C(:N.O.CO.NH.C_6H_5).CH_3$. *B.* Aus Benzolazoacetaldoxim (S. 1066) und Phenylisocyanat (B., G., *B.* **35**, 72; vgl.: V., *B.* **33**, 2797; B., *B.* **35**, 757). — Orangerothe Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 123,5—124° (corr.) (B., G.); 127° (V.). Leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwer in Petroleumäther.

Benzoylderivat des Benzolazoacetaldoxims $C_{15}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5.N:N.C(:N.O.CO.C_6H_5)CH_3$. Orangefarbene Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 137—137,5°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Ligroïn (B., G., *B.* **35**, 72).

p-Chlorbenzolazoacetaldoxim $C_8H_8ON_3Cl = C_6H_4Cl.N:N.C(:N.OH)CH_3$. *B.* Beim Zufügen von $FeCl_3$ zur Lösung von salzsaurem p-Chlorbenzolhydrazoacetaldoxim (S. 1095) (Bamberger, *B.* **35**, 59; B., Grob, *B.* **35**, 75; vgl.: Voswinckel, *B.* **32**, 2487; B., *B.* **35**, 757). Beim Eintragen von p-Chlorbenzolazoäthylidennitronsäuremethylester (S. 1018) in kochendes Wasser (B., G., *B.* **35**, 82). — Gelbe Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 187—188° (B.); 189° (V.). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn. Kochende verdünnte Schwefelsäure erzeugt p-Chlordiazobenzolimid (Hptw. Bd. IV, S. 1141), p-Chlorphenol (Spl. Bd. II, S. 369), p-Chloranilin (Spl. Bd. II, S. 140), Essigsäure, Hydroxylamin, Stickstoff und sehr wenig Ammoniak. Bei schwachem Erwärmen mit rauchender Salzsäure entsteht das Hydrochlorid des o,p-Dichlorbenzolhydrazoacetaldoxims (S. 1095) (B., *B.* **35**, 61; B., Frei, *B.* **35**, 83).

O-Methyläther $C_9H_{10}ON_3Cl = C_6H_4Cl.N:N.C(CH_3):N.O.CH_3$. *B.* Aus der entsprechenden Hydrazoverbindung (S. 1095) durch Oxydation an der Luft (B., F., *B.* **35**, 754). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 75,5—76°. Leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, heissem Alkohol und heissem Ligroïn.

Carbanilsäurederivat $C_{15}H_{13}O_2N_4Cl = C_6H_4Cl.N:N.C(:N.O.CO.NH.C_6H_5).CH_3$. Orangerothe Prismen. Nach langsamer Krystallisation aus Ligroïn schmilzt die Verbindung bei 129—130° (corr.). Leicht löslich in siedendem Alkohol und siedendem Ligroïn (B., G.).

Benzoylderivat $C_{15}H_{12}O_2N_3Cl = C_6H_4Cl.N:N.C(:N.O.CO.C_6H_5).CH_3$. Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 167—167,5°. Leicht löslich in Ligroïn und Chloroform (B., G.).

o,p-Dichlorbenzolazoacetaldoxim $C_8H_7ON_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2.N:N.C(:N.OH).CH_3$. *B.* Durch Oxydation der entsprechenden Hydrazoverbindung (S. 1095) (B., *B.* **35**, 61; B., F., *B.* **35**, 83). Beim Kochen von Dichlorbenzolazoäthylidennitronsäuremethylester (S. 1018) mit conc. Chlorcalciumlösung (B.; B., F.). Aus Nitroacetaldehyd-o,p-Dichlorphenylhydrazon (S. 1018) und alkoholischem Schwefelammonium (B., F., *B.* **35**, 1090). — Lachsfarbene Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 207° (Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol, Aether, siedendem Benzol und siedendem Eisessig. Beim Stehen der mit HCl-Gas gesättigten ätherischen Lösung bildet sich o,o,p-Trichlorbenzolhydrazoacetaldoxim (S. 1095).

Liefert durch Reduction mit Zinkstaub und Salmiaklösung Dichlorbenzolhydrazoacetaldoxim.

o,o',p-Trichlorbenzolazoacetaldoxim $C_8H_6ON_3Cl_3 = C_6H_2Cl_3.N:N.C(:N.OH).CH_3$. Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 185—186° (Zersetzung). Leicht löslich in Aether, siedendem Benzol, siedendem Eisessig und siedendem Alkohol, schwer in Ligroïn. Bei der Einwirkung ätherischer Salzsäure entstehen Trichlorbenzolhydrazoacetaldoxim (S. 1095), s-Trichlorbenzol (Spl. Bd. II, S. 25), Acethydroxamsäure (Hptw. Bd. I, S. 1244) und Stickstoff (B., *B.* **35**, 64; B., F., *B.* **35**, 89).

p-Brombenzolazoacetaldoxim $C_8H_8ON_3Br = BrC_6H_4.N:N.C(:N.OH).CH_3$. *B.* Aus der entsprechenden Hydrazoverbindung (S. 1096) durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Kochen mit Wasser (V., *B.* **32**, 2488; vgl. B., *B.* **35**, 757). — Schmelzp.: 195°.

p-Toluolazoacetaldoxim $C_9H_{11}ON_3 = CH_3.C_6H_4.N:N.C(:N.OH).CH_3$. *B.* Aus p-Tolylnitrosohydrazin (S. 532) und Aldehydammoniak (Spl. Bd. I, S 472) durch kurzes Erwärmen in verdünntem Alkohol (Voswinckel, *B.* **32**, 2492; vgl. Bamberger, *B.* **35**, 756). — Orangefarbene Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 135°. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol und verdünnten Alkalien, unlöslich in Wasser.

Benzolazoacetaldehydphenylhydrazon $C_6H_5.N:N.C(CH_3):N.NH.C_6H_5$, *s.* **Methylformazyl** *S. 893.*

Vor I. Derivat des Propionaldehyds $C_3H_6O = C_2H_5.CHO$.

Benzolazopropionaldoxim $C_9H_{11}ON_3 = C_2H_5.C(:N.OH).N:N.C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation der entsprechenden Hydrazoverbindung (S. 1096) mit $FeCl_3$ in salzsaurer Lösung (Bamberger, Frei, *B.* **35**, 1092). — Goldgelbe Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 77,5—78°. Löslich in Alkalien, unlöslich in Säuren.

Vor I. Derivat des Isovaleraldehyds $C_5H_{10}O = (CH_3)_2CH.CH_2.CHO$.

Benzolazoisovaleraldoxim $C_{11}H_{15}ON_3 = C_4H_9.C(:N.OH).N:N.C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation der entsprechenden Hydrazoverbindung (S. 1096) mit $FeCl_3$ in salzsaurer Lösung (Bamberger, Frei, *B.* **35**, 1093). — Goldgelbe Nadeln (aus Ligroïn oder wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 103—108,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in kaltem Ligroïn.

1. *Derivate des Glyoxals $C_2H_2O_2 = HCO.COH$ (*S. 1475*).

Bisbenzolazo-Glyoxalbisphenylhydrazon $[C_6H_5.N:N.C(:N.NH.C_6H_5)—]_2$ *s.* **Diformazyl**, *Hptw. Bd. IV, S. 1372—1373 und Spl. Bd. IV, S. 1017.*

Ia. Derivat des Methylglyoxals $C_3H_4O_2 = CH_3.CO.CHO$.

1-Benzolazo-Propanonphenylhydrazon(1) $CH_3.CO.C(.N:N.C_6H_5)(:N.NH.C_6H_5)$, **Derivate** *und* **analoge Verbindungen** *s.* **Formazylmethylketon**, *Hptw. Bd. IV, S. 1228—1230 u. Spl. Bd. IV, S. 894.*

Ib. Derivat des Hexanol(3)-trion(2,4,5)-als(1) $C_6H_8O_5 = HCO.CO.CH(OH).CO.CO.CH_3$,

vgl. **Verbindung** $C_{11}H_{11}O_4N_5$, *Hptw. Bd. IV, S. 1477, Z. 16 v. u.*

2. *Derivate des Benzaldehyds $C_7H_6O = C_6H_5.CHO$ (*S. 1476*).

p-Azobenzaldehyd $C_{14}H_{10}O_2N_2 = CHO.C_6H_4.N:N.C_6H_4.CHO$. *B.* Aus seinem Diacetal (s. u.) durch ½-stdg. Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade (Freundler, *C. r.* **134**, 1360). — Braunrothe Blättchen. Schmelzp.: 237—238°. Sublimirt bereits bei 220°. Löslich in siedendem Amylalkohol und Nitrobenzol, fast unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln. — Das Bisphenylhydrazon bildet dunkelrothe, sehr wenig lösliche Nadeln aus Nitrobenzol, schmilzt bei 278,5° unter Zersetzung und löst sich in conc. Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe.

p-Azobenzaldehyd-Dimethylacetal $C_{18}H_{22}O_4N_2 = (CH_3.O)_2CH.C_6H_4.N:N.C_6H_4.CH(O.CH_3)_2$. *B.* Man löst 50 g Nitrobenzol und 80 g p-Nitrobenzaldehyddimethylacetal (Spl. Bd. III, S. 10) in 500 ccm 80%igem Alkohol, setzt 90 g 36%ige Natronlauge zu, erhitzt die Lösung auf 80°, behandelt sie bis zur völligen Entfärbung mit Zinkstaub, filtrirt heiss und oxydirt die gebildeten Hydrazoverbindungen mit gelbem HgO. Es entsteht ein Gemisch von Azobenzol, Benzolazobenzacetal $C_6H_5.N:N.C_6H_4.CH(O.CH_3)_2$ und p-Azobenzaldehyd-Dimethylacetal. Man krystallisirt das Gemisch aus siedendem Alkohol um, wobei sich das Diacetal zum grössten Theil abscheidet (F., *C. r.* **134**, 1360). — Orangegelbe Blättchen. Schmelzp.: 118°. Löslich in heissem Alkohol und Aether.

ω-Benzolazo-Benzaldehyd $C_6H_5.N:N.CO.C_6H_5$ *und* **Bromderivate** *s.* **Benzolazobenzoyl,** *Hptw. Bd. IV, S. 1478 u. Spl. Bd. IV, S. 1072.*

ω-Benzolazo-Benzaldoxim $C_{13}H_{11}ON_3 = C_6H_5.C(:N.OH).N:N.C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation der entsprechenden Hydrazoverbindung (S. 1096) mit $FeCl_3$ (Bamberger, Frei, *B.* **35**, 1031). Beim Kochen von Benzolazo-Benzylidennitronsäuremethylester (S. 1024) mit Alkohol (B., *B.* **36**, 91). Aus Benzaldehydphenylhydrazon (S. 480–481) und Isoamylnitrit bei Gegenwart von Natriumäthylat oder Pyridin (B., Pemsel, *B.* **36**, 62). — Orangegelbe Nadeln aus Benzol. Sintert bei 133°, schmilzt bei 134—135° (corr.) unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in heissem Benzol, kaltem Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform, schwer in Petroleumäther. In conc. Schwefelsäure fuchsinroth löslich, leicht löslich in Alkalien. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird Hydroxylamin abgespalten.

Benzoylderivat $C_{20}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5.C(:N.O.CO.C_6H_5).N:N.C_6H_5$. Orangerothe Blättchen. Schmelzp.: 126—126,5° (corr.). Leicht löslich in Alkohol und Ligroïn, schwer in Petroleumäther (B., P., *B.* **36**, 65).

ω-Benzolazo-Nitrobenzaldoxim $C_{13}H_{10}O_3N_4 = NO_2.C_6H_4.C(:N.OH).N:N.C_6H_5$. a) o-Nitroverbindung. *B.* Durch Umlagerung von o-Nitrophenylnitrosoformaldehyd-Phenylhydrazon (S. 487) mittels Pyridins (B., P., *B.* **36**, 81). — Orangegelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 153,5—154° (corr.). Schwer löslich in Ligroïn, sonst leicht löslich. Conc. Schwefelsäure löst mit olivgrüner, dann violetter, Natronlauge mit gelber Farbe.

b) m-Nitroverbindung. *B.* Aus m-Nitrobenzalphenylhydrazin (S. 485), Isoamylnitrit und Natriumäthylat (B., P., *B.* **36**, 72). Aus m-Nitrophenylnitrosoformaldehyd-Phenylhydrazon (S. 487) durch Umlagerung mittels $NaO.C_2H_5$ oder Pyridins (B., P., *B.* **36**, 75). — Isabellfarbene Nadeln aus Alkohol. Zersetzungspunkt: 183°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol und Eisessig, ziemlich löslich in Aether und Benzol, löslich in Natronlauge. Conc. Schwefelsäure bewirkt eine olivgrüne, dann violettrothe Lösung.

Benzoylderivat $C_{20}H_{14}O_4N_4 = NO_2.C_6H_4.C(:N.O.CO.C_6H_5).N:N.C_6H_5$. Rubinrothe Prismen aus Benzol. Zersetzt sich bei ca. 153°. Sehr leicht löslich in Aceton und Benzol, schwer in Alkohol und Ligroïn (B., P., *B.* **36**, 73).

c) p-Nitroverbindung. *B.* Durch Umlagerung von p-Nitrophenylnitrosoformaldehyd-Phenylhydrazon (S. 487) mittels Pyridins (B., P., *B.* **36**, 79). — Gelbe Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 180,8° (corr.) (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform und Aceton, schwer in Benzol. Conc. Schwefelsäure löst violettroth, Natronlauge orangeroth.

ω-p-Nitrobenzolazo-Benzaldoxim $C_{13}H_{10}O_3N_4 = NO_2.C_6H_4.N:N.C(:N.OH).C_6H_5$. *B.* Durch Umlagerung von Phenylnitrosoformaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon (S. 484—485) mittels Pyridins (B., P., *B.* **36**, 357). — Rothe Nadeln (aus Benzol) mit $^1/_2$ Mol. Benzol, das bei 100° entweicht. Schmelzp.: 142,5° (corr.) (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform, löslich in conc. Schwefelsäure mit rother Farbe.

Aminoguanidinderivat des ω-Benzolazo-Benzaldehyds $C_6H_5.N_2.C(C_6H_5):N.NH.C(:NH).NH_2$ und **Substitutionsproducte** *s.* **Guanazylbenzol,** *Hptw. Bd. IV, S. 1494.*

p-Benzolazo-Benzaldehyd $C_{13}H_{10}ON_2 = C_6H_5N:N.C_6H_4.CHO$. *B.* Aus Benzolazobenzylidenanilin (s. u.) beim Lösen in heisser verdünnter Essigsäure (Alway, *Am.* **28**, 47). Man löst äquimolekulare Mengen von Nitrobenzol (50 g) und von p-Nitrobenzaldehyd-dimethylacetal (80 g) (Spl. Bd. III, S. 10) in 500 ccm 80%igem Alkohol, setzt 90 g 36%ige Natronlauge zu, erhitzt die Lösung auf 80°, behandelt sie mit Zinkstaub bis zur völligen Entfärbung, filtrirt heiss und oxydirt die gebildeten Hydrazoverbindungen durch gelbes HgO. Es entsteht ein Gemisch von Azobenzol, Benzolazobenzacetal $C_6H_5.N:N.C_6H_4.CH(OCH_3)_2$ und p-Azobenzaldehyd Dimethylacetal (S. 1068). Um dieses Gemisch zu trennen, krystallisirt man es zunächst aus siedendem Alkohol, wobei sich der grösste Theil des Diacetals abscheidet, entfernt dann den Alkohol und destillirt den Rückstand im Vacuum. Unter 15 mm Druck destillirt bei 175° zunächst Azobenzol, zwischen 175° bis 215° ein Gemisch von Azobenzol und dem Monoacetal, von 215—220° ziemlich reines Monoacetal und oberhalb 220° ein Gemisch der beiden Acetale. Man erhitzt sodann das Gemisch von Azobenzol und Monoacetal $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade mit 20%iger Schwefelsäure und krystallisirt das Product zuerst aus Alkohol, später aus Aceton um, wobei sich der Benzolazobenzaldehyd zuerst abscheidet (Freundler, *C. r.* **134**, 1359). — Bräunlichrothe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 116° (A.) Lachsfarbene Blätthen (aus Aceton). Schmelzp.: 120,5° (F.). Sublimirt leicht. Löslich in den organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroleumäther.

p-Benzolazo-Benzylidenanilin $C_{19}H_{15}N_3 = C_6H_5.N:N.C_6H_4.CH:N.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen einer Mischung von p-Nitrosobenzaldehyd (1 Mol.) (Spl. Bd. III, S. 9), Anilin

(2 Mol.) und Essigsäure (1 Mol.) (Alway, *Am.* **28**, 47). — Orangefarbene Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 125—130°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol, leicht in heissem Ligroïn, sehr leicht in heissem Alkohol und Benzol.

p-Benzolazo-Benzaldoxim $C_{13}H_{11}ON_3 = C_6H_5.N:N.C_6H_4.CH:N.OH$. *B.* Man erhitzt 36 g Nitrosobenzol und 45 g p-Aminobenzaldoxim (Spl. Bd. III, S. 38) mit 100 g 96%igem Alkohol und 20 g Eisessig 5—6 Stunden auf dem Wasserbade; Ausbeute 28 g (F., de Laborderie, *C. r.* **136**, 1117). — Broncefarbene Blättchen. Schmelzp.: 143°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aceton. Wird durch verdünnte Säuren selbst bei 100° nur schwierig und unvollständig verseift.

p-Benzolazo-Benzaldehydphenylhydrazon $C_{19}H_{16}N_4 = C_6H_5.N:N.C_6H_4.CH:N.NH.C_6H_5$. *B.* Aus p-Benzolazo-Benzaldehyd (S. 1069) und Phenylhydrazin in heisser essigsaurer Lösung (A., *Am.* **28**, 47). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 154° (A.); 165—166° (F., *C. r.* **134**, 1360). Sehr wenig löslich.

3. *Derivate der Aldehyde $C_7H_6O_2$ (*S. 1476*).

1) ***Derivate des Salicylaldehyds*** (*S. 1476*).

***Benzolazosalicylaldehyd** $C_{13}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5.N:N^1.C_6H_3(OH)^4.CHO^3$ (*S. 1476*). *B.* Aus p-Oxyazobenzol (S. 1034) und Chloroform in alkalischer Lösung (Borsche, *B.* **33**, 1325). — Kryoskopisches Verhalten: Auwers, Mann, *B.* **33**, 1309.

Anil, Benzolazosalicylidenanilin $C_{19}H_{15}ON_3 = C_6H_5.N:N.C_6H_3(OH).CH:N.C_6H_5$. Braune Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 135—136° (B., *B.* **33**, 1327).

2) ***Derivate des p-Oxybenzaldehyds.***

ω-Benzolazo-Anisaldoxim $C_{14}H_{13}O_2N_3 = CH_3.O.C_6H_4.C(:N.OH).N:N.C_6H_5$. *B.* Aus Anisaldehydphenylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 760), Isoamylnitrit und Natriumäthylat (Bamberger, Pemsel, *B.* **36**, 66). Aus p-Methoxyphenylnitrosoformaldehyd-Phenylhydrazon (S. 493—494) durch Umlagerung mittels $NaO.C_2H_5$ oder Pyridins (B., P., *B.* **36**, 70). — Orangegelbe Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 147° (corr.) unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton, Aether, heissem Alkohol und heissem Benzol, sehr wenig in Ligroïn; löslich in conc. Schwefelsäure mit schmutzig-grünbrauner, schnell rothviolett werdender Farbe.

Benzoylderivat $C_{21}H_{17}O_3N_3 = CH_3.O.C_6H_4.C(:N.O.CO.C_6H_5).N:N.C_6H_5$. Orangerothe Tafeln oder Prismen. Schmelzp.: 129—129,5° (corr.). Leicht löslich in Chloroform, heissem Eisessig, heissem Ligroïn und heissem Alkohol (B., P., *B.* **36**, 67).

3a. Derivate der Aldehyde $C_8H_8O_2$.

1) ***Derivate des 1-Methyl-3-Methylalphenols(2)*** (Formel: Benzolring mit CH_3, OH und ·CHO).

5-Benzolazo-1-Methyl-3-Methylalphenol(2) $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5.N:N.C_6H_2(CH_3)(OH).CHO$. *B.* Aus o-Homosalicylaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 89) und Benzoldiazoniumchlorid in alkalischer Lösung (Borsche, Bolser, *B.* **34**, 2099). Aus 3-Methyl-4-Oxyazobenzol (S. 1040) und Chloroform in alkalischer Lösung (Bor., Bol.). — Gelbrothe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 76°.

Anil $C_{20}H_{17}ON_3 = C_6H_5.N:N.C_6H_2(CH_3)(OH).CH:N.C_6H_5$. Braungelbe Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 77—78° (Bor., Bol., *B.* **34**, 2100).

α-Naphtil $C_{24}H_{19}ON_3 = C_6H_5.N:N.C_6H_2(CH_3)(OH).CH:N.C_{10}H_7$. Goldglänzende Blättchen (aus Alkohol + Chloroform). Schmelzp.: 158—160°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform (Bor., Bol., *B.* **34**, 2100).

Phenylhydrazon $C_{20}H_{18}ON_4 = C_6H_5.N:N.C_6H_2(CH_3)(OH).CH:N.NH.C_6H_5$. Gelbrothe Blättchen. Schmelzp.: 147—148° (Bor., Bol., *B.* **34**, 2100).

5-p-Benzolsulfonsäureazo-1-Methyl-3-Methylalphenol(2) $C_{14}H_{12}O_5N_2S = HO_3S.C_6H_4.N:N.C_6H_2(CH_3)(OH).CHO$. *B.* Aus diazotirter Sulfanilsäure und o-Homosalicylaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 89) in alkalischer Lösung (Borsche, Bolser, *B.* **34**, 2101). — $Na.C_{14}H_{11}O_5N_2S + 2H_2O$. Gelbe Blättchen (aus sehr verdünntem Alkohol), die bei 140° wasserfrei werden und bei 280° noch nicht schmelzen. Bei der Einwirkung von Bromwasser entsteht 5-Brom-o-Homosalicylaldehyd (Spl. Bd. III, S. 65).

2) ***Derivate des 1-Methyl-4-Methylalphenols(3)*** H_3C·(Benzolring mit OH)·CHO.

6-Benzolazo-1-Methyl-4-Methylalphenol(3) $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5.N:N.C_6H_2(CH_3)(OH).CHO$. *B.* Aus m-Homosalicylaldehyd (Hptw. Bd. III, S. 89) und Benzoldiazonium-

chlorid in alkalischer Lösung (BORSCHE, BOLSER, *B.* **34**, 2104). — Rothbraune krystallinische Masse (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 143–144°.

Phenylhydrazon $C_{20}H_{18}ON_4 = C_6H_5.N:N.C_6H_3(CH_3)(OH).CH:N.NH.C_6H_5$. Hellbraune Blätter aus Alkohol. Schmelzp.: 123–125° (BOR., BOL., *B.* **34**, 2104).

3b. Derivat des Phenylglyoxals $C_8H_6O_2 = C_6H_5.CO.CHO$.

ω-Benzolazo-Phenylglyoxal-ω-phenylhydrazon $C_6H_5.CO.C(.N:N.C_6H_5):N.NH.C_6H_5$ *und* **Derivate** *s.* **Formazylphenylketon** *u. s. w., Hptw. Bd. IV, S. 1230 u. Spl. Bd. IV, S. 894.*

5. Derivate des Resorcylaldehyds $C_7H_6O_3 = (HO)_2^{2,4}C_6H_3(CHO)^1$.

Benzolazoresorcylaldehyd $C_{13}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5.N:N.C_6H_2(OH)_2.CHO$. *B.* Aus Resorcylaldehyd (Spl. Bd. III, S. 71) und Benzoldiazoniumchlorid in alkoholisch-wässeriger Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (BORSCHE, BOLSER, *B.* **34**, 2098). — Gelbe Nädelchen aus Alkohol. Verharzt leicht.

Phenylhydrazon $C_{19}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5.N:N.C_6H_2(OH)_2CH:N.NH.C_6H_5$. Schwarzbraune Nädelchen (aus viel Alkohol). Schmelzp.: 217° (unter Zersetzung). Löslich in Aetzalkalien mit blaustichig rother Farbe (BOR., BOL., *B.* **34**, 2099).

S. *Azoderivate der Ketone (*S. 1476–1480*).

2. *Derivate des Acetylacetons $C_5H_8O_2 = CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$ (*S. 1477*).

Benzolazoacetylaceton $C_6H_5.N:N.CH(CO.CH_3)_2$ *s. S. 516.*

***Phenylhydrazonanhydrid, 4-Benzolazo-1-Phenyl-3,5-Dimethyl-Pyrazol**

$$C_{17}H_{16}N_4 = \begin{matrix} C_6H_5.N:N.C\text{———}C.CH_3 \\ H_3C.C.N(C_6H_5).N \end{matrix}$$

(*S. 1477, Z. 11 v. u.*). Schmelzp.: 62° (BÜLOW, SCHLOTTERBECK, *B.* **35**, 2189).

Nitrobenzolazo-Acetylaceton $C_{11}H_{11}O_4N_3 = O_2N.C_6H_4.N:N.CH(CO.CH_3)_2$. a) o-Nitroverbindung. *B.* Aus Acetylaceton (Spl. Bd. I, S. 530) und o-Nitrodiazobenzol (S. 1106) in salzsaurer Lösung (B., SCH., *B.* **35**, 2190). — Gelbrothe Nadeln. Schmelzp.: 180°. Leicht löslich in Aceton und Eisessig, schwer in Alkohol.

b) m-Nitroverbindung. *B.* Analog der o-Verbindung (s. o.) (B., SCH., *B.* **35**, 2191). — Orangegelbe Blättchen. Schmelzp.: 140°.

c) p-Nitroverbindung. *B.* Aus Acetylaceton (Spl. Bd. I, S. 530) und 25%iger Nitrosaminrothpaste (p-Nitroisodiazobenzolnatrium, vgl. S. 1107) in sodaalkalischer oder in salzsaurer Lösung (B., SCH., *B.* **35**, 2190). — Bräunlichgelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 221–222°. Löslich in Eisessig, Aceton und Chloroform, schwer in Alkohol, Aether und Ligroïn.

Biphenyl-Bisazoacetylaceton $[-C_6H_4.NH.N:C(CO.CH_3)_2]_2$ *u.* **Derivate** *s. S. 945.*

Bitolyl-Bisazoacetylaceton $[-C_6H_3(CH_3).NH.N:C(CO.CH_3)_2]_2$ *s. S. 948.*

3a. Benzolazo-1,2-Diketopentamethylen $C_{11}H_{10}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_5.N:N.CH.CO.CO \\ CH_2\text{——}CH_2 \end{matrix}$

bezw. desmotrope Formen *s. S. 516.*

5a. Filicinsäuredisazobenzol $C_{20}H_{18}O_3N_4 = (CH_3)_2C{<}\begin{matrix} CO.CH(N:N.C_6H_5) \\ CO.CH(N:N.C_6H_5) \end{matrix}{>}CO$ bezw.

desmotrope Formen. *B.* Aus Filicinsäure (Spl. Bd. I, S. 542) und Diazoaminobenzol in alkoholischer Lösung (BÖHM, *A.* **318**, 242). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 209°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Alkohol.

5b. Benzolazo-Filicinsäurebutanon $C_{18}H_{20}O_4N_2 = (CH_3)_2C{<}\begin{matrix} CO.CH(N:N.C_6H_5) \\ CO.CH(CO-C_3H_7) \end{matrix}{>}CO$

bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1,8 g Filicinsäurebutanon und 3,2 g Diazoaminobenzol, gelöst in je 20 ccm Alkohol (BÖHM, *A.* **318**, 241). Bei der Einwirkung von Diazoaminobenzol auf Albaspidin in Alkohol (B., *A.* **318**, 304). — Orangegelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 137°. Leicht löslich, ausser in Wasser. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung rothbraun.

6. *Benzolazobenzoyl $C_{13}H_{10}ON_2 = C_6H_5.N:N.CO.C_6H_5$ (*S. 1478*).

p-Brombenzolazobenzoyl $C_{13}H_9ON_2Br = C_6H_4Br.N:N.CO.C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von Benzoyl-p-Bromphenylhydrazin mit HgO (FREER, *Am.* **21**, 39). — Rothe Tafeln. Schmelzp.: 69°.

Perbromid $C_{13}H_9ON_2Br + 4Br$. *B.* Aus dem Perbromid $C_{13}H_9ON_2Br + 5Br$ (s. u.) durch Uebergiessen mit Alkohol oder durch Bromiren der Azoverbindung (s. o.) in Eisessig (FR., *Am.* **21**, 40). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 106°.

Perbromid $C_{13}H_9ON_2Br + 5Br$. *B.* Durch Bromiren des p-Brombenzolazobenzoyls (s. o.) in Chloroform (FR., *Am.* **21**, 40). — Granatrothe, bei 128° schmelzende Prismen. Unbeständig.

7. *Derivate des Acetophenons $C_8H_8O = CH_3.CO.C_6H_5$ (*S. 1478*).

m-Azoacetophenon $C_{16}H_{14}O_2N_2 = CH_3.CO.C_6H_4.N:N.C_6H_4.CO.CH_3$. *B.* Durch elektrolytische Reduction aus m-Nitroacetophenon (ELBS, WOGRINZ, *Z. El. Ch.* **9**, 429). — Gelbrothe Krystalle. Schmelzp.: 105°. Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aether.

***ω-Benzolazoacetophenon, Phenylhydrazon des Benzoylformaldehyds** $C_{14}H_{12}ON_2 = C_6H_5.CO.CH_2.N:N.C_6H_5 = C_6H_5.CO.CH:N.NH.C_6H_5$ (*S. 1478*). *B.* Bei längerem Erhitzen von Benzolazobenzoylessigester (S. 1059) mit Kalilauge (STIERLIN, *B.* **21**, 2123).

Die im Hauptwerk beschriebene Verbindung ist als Gemisch zweier stereomerer Formen erkannt worden (BAMBERGER, SCHMIDT, *B.* **34**, 2005, 2009).

α-Form. Orangefarbene rhombische (GRUBENMANN) Prismen mit violettem Oberflächenschimmer. Schmilzt zwischen 114 und 117°. Wird durch Benzol zum Theil, durch Aceton und Alkohol fast vollständig in die *β*-Form (s. u.) verwandelt.

β-Form. Goldgelbe bronceglänzende Blättchen. Schmilzt zwischen 136° und 140°. Wird durch Petroleum oder hochsiedendes Ligroïn fast vollständig in die *α*-Form (s. o.) verwandelt.

***Nitrobenzolazoacetophenon, Benzoylformaldehyd-Nitrophenylhydrazon** $C_{14}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5.CO.CH:N.NH.C_6H_4.NO_2$ (*S. 1478*) a) *o-Nitroverbindung (*S. 1478*). Existirt in zwei stereomeren Formen (B., SCH., *B.* **34**, 2006, 2013).

Die *α-Form* bildet orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 113°(?). Wird durch Erhitzen und durch Krystallisation aus Alkohol in die *β*-Form (s. u.) verwandelt.

β-Form. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 145,5–146,5°. Wird durch Benzol und Aceton theilweise in die *α*-Form (s. o.) verwandelt.

b) m-Nitroverbindung. *B.* Aus essigsaurem m-Nitrodiazobenzol (S. 1106) und Benzoylessigsäure neben m,m'-Dinitroformazylphenylketon (B., SCH., *B.* **34**, 2006, 2015).

α-Form. Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 139–140°. Wird durch Alkohol in die *β*- und *γ*-Form (s. u.) verwandelt.

β-Form. Orangebraune Nadeln. Schmelzp.: 149–152°. Wird durch Benzol-Ligroïn in die *α*-Form (s. o.) verwandelt.

γ-Form. Weissgelbe Warzen. Wird durch Benzol-Ligroïn in die *α*-Form (s. o.) verwandelt.

c) p-Nitroverbindung. *B.* Aus p-Nitrodiazobenzol (S. 1107) und Benzoylessigsäure (B., SCH., *B.* **34**, 2006, 2017). Existirt nur in einer Modification. — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 199–200° (bei raschem Erhitzen).

o-Acetobenzolazo-β-Naphtol, o-β-Naphtolazo-Acetophenon $C_{18}H_{14}O_2N_2 = CH_3.CO.C_6H_4.N:N.C_{10}H_6.OH$. Dunkelrothe grünschimmernde Prismen aus Eisessig. Schmelzpunkt: 198,5–199° (corr.). Leicht löslich in heissem Eisessig, schwer in kaltem Eisessig und kaltem Alkohol (BAMBERGER, ELGER, *B.* **36**, 1621).

Acetophenonazocarbonamid $C_9H_9O_2N_3 = C_6H_5.CO.CH_2.N:N.CO.NH_2$ (oder $C_6H_5.CO.CH:N.NH.CO.NH_2$?). *B.* Beim Eingiessen einer wässerigen Lösung des Kaliumsalzes des Acetophenonazocyanids (s. u.) in siedend heisse 20%ige Schwefelsäure (WOLFF, *A.* **325**, 151). — Schwach gelblich gefärbte Blättchen (aus viel siedendem Alkohol). Schmelzpunkt: 217° (Gasentwickelung). Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und in kalter conc. Salzsäure. Liefert bei kurzem Kochen mit Natronlauge oder conc. K_2CO_3-Lösung Phenyl-Oxytriazin.

Acetophenonazocyanid $C_9H_7ON_3 = C_6H_5.CO.CH_2.N:N.CN$. *B.* Entsteht als Kaliumsalz bei Einwirkung von KCN in alkoholisch-wässeriger Lösung auf das Anhydrid des Diazobenzoylacetons (Spl. zu Bd. IV, S. 1558) oder auf Diazoacetophenon (W., *A.* **325**, 149). — Silbergraue Blättchen (aus Alkohol), die sich bei 72° unter Aufschäumen in eine dunkle Masse verwandeln. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Benzol,

schwer in Ligroïn und Wasser, leicht in Soda und Natronlauge mit gelber Farbe, sehr leicht auch in conc. Salzsäure. Färbt sich in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ schwach roth. Verwandelt sich beim Kochen mit Wasser in eine schwarze Masse, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, sowie beim Lösen in 50%iger Schwefelsäure in Acetophenonazocarbonamid (S. 1072). — $K.C_9H_8ON_3$ Gelbe Täfelchen (aus heissem Wasser). Etwas löslich in Alkohol. Verpufft schwach beim Erhitzen oder in Berührung mit conc. Schwefelsäure. Spaltet beim Erwärmen mit Natronlauge Blausäure ab.

S. 1478, Z. 10 v. u. statt: „$C_{16}H_{18}NO$“ lies: „$C_{16}H_{18}N_2O$“.

8a. Derivat des Butyrophenons $C_{10}H_{12}O = C_6H_5.CO.C_3H_7$.

Phloroglucinbutanondisazobenzol $C_{22}H_{20}O_4N_4 = (C_6H_5.N:N)_2C_6(OH)_3(CO.C_3H_7)$. *B.* Bei der Einwirkung von Diazoaminobenzol auf Filixsäure (Spl. Bd. II, S. 1136) (Böhm, *A.* **318**, 299). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 235°. Schwer löslich.

8b. Derivate des 1-Methyl-3-Butanoyl-Benzols $C_{11}H_{14}O = CH_3.C_6H_4.CO.C_3H_7$.

Benzolazo-Methylphloroglucinbutanon $C_{17}H_{18}O_4N_2$ = (Formel: Benzolring mit CH_3; OH, OH; $C_3H_7.CO$, $N:N.C_6H_5$; OH). *B.* Bei der Einwirkung von Diazoaminobenzol auf Flavaspidsäure in alkoholischer Lösung (Böhm, *A.* **318**, 290) — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 181—182°. Sehr wenig löslich, ausser in Alkalien und Alkalicarbonaten. Bei der Reduction entsteht Anilin, Amino-Methylphloroglucin und Buttersäure.

x-Methyläther, Benzolazoaspidinol $C_{18}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5.N:N.C_{12}H_{15}O_4$. *B.* Aus Aspidinol und Diazoaminobenzol in alkoholischer Lösung (B., *A.* **318**, 250). — Rothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in Benzol und Aether.

8c. Derivat des Benzalacetons $C_{10}H_{10}O = C_6H_5.CH:CH.CO.CH_3$.

ω-Benzolazo-p-Nitro-Benzalaceton $C_{16}H_{13}O_4N_3 = NO_2.C_6H_4.CH:CH.CO.CH_2.N:N.C_6H_5 + H_2O$. *B.* Man kocht 2-Benzolazo-5-p-Nitrophenyl-Penten(4)-on(3)-säure(1)-Aethylester (S. 1060) oder dessen Natriumverbindung mit Salzsäure (Prager, *B.* **36**, 1450). — Hellorangefarbene Krystalle aus Xylol. Schwärzt sich gegen 195°, schmilzt bei 210° unter Aufschäumen. Unlöslich in den meisten Mitteln. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist feurig orangeroth.

10. *Derivate des Benzophenons $C_{13}H_{10}O = CO(C_6H_5)_2$ (*S. 1478—1479*).

m-Azobenzophenon (3,3'-Dibenzoylazobenzol) $C_{26}H_{18}O_2N_2$ = (Formel: zwei Benzolringe verbunden durch $\cdot N:N\cdot$, jeder mit $CO.C_6H_5$). *B.* Aus m-Aminobenzophenon durch Oxydation mit $KMnO_4$ in kaltem Eisessig (Posner, *B.* **35**, 2352). Durch elektrolytische Reduction aus m-Nitrobenzophenon (Elbs, Wogrinz, *Z. El. Ch.* **9**, 430). — Gelbbraune Blättchen. Schmelzp.: 141—142° (P.); 154—155° (E., W.). Ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol.

p-Azobenzophenon (4,4'-Dibenzoylazobenzol) $C_{26}H_{18}O_2N_2 = [C_6H_5.CO.C_6H_4.N=]_2$. Analog der m-Verbindung (s. o.) (P., *B.* **35**, 2353). — Rothe, silberglänzende Blättchen. Schmilzt bei 217° zu tiefrother Flüssigkeit. Ziemlich löslich in heissem Eisessig.

12. *Derivate des Phloretins (*S. 1479*). *Zur Constitution des Phloretins vgl. Spl. Bd. III, S. 171.*

12a. Derivate des Benzalacetophenons $C_{15}H_{12}O = C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_5$.

m-β-Naphtolazobenzal-m-β-Naphtolazo-Acetophenon $C_{35}H_{24}O_3N_4 = HO.C_{10}H_6.N_2.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.OH$. *B.* Aus diazotirtem m-Aminobenzal-m-Aminoacetophenon (Spl. Bd. III, S. 180) und β-Naphtol bei Gegenwart von Natriumacetat oder Soda (Rupe, Wasserzug, *B.* **34**, 3529). Ziegelrothe Nädelchen aus Eisessig.

Benzolazo-Salicylidenacetophenon $C_{21}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5.N:N.C_6H_3(OH).CH:CH.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Benzolazosalicylaldehyd (S. 1070) und Acetophenon in alkoholischer Natronlauge (Borsche, *B.* **33**, 1327). Aus o-Oxybenzalacetophenon und Diazobenzol in alkalischer Lösung (B.) — Orangerothe Krystallwarzen (aus Alkohol + Chloroform). Schmelzp.: 187—188° (unter Zersetzung). Leicht löslich in siedendem Alkohol, Aether

und Eisessig. — Natriumsalz. Granatrothe Blätter mit grünem Metallreflex. Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in verdunntem Alkohol. Wird durch CO_2 zerlegt.

12b. Derivat des m-Methylbenzalacetophenons $C_{16}H_{14}O = CH_3.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_5$.

5-Benzolazo-3-methyl-2-oxybenzal-Acetophenon $C_{22}H_{18}O_2N_2$ = $C_6H_3(CH_3)(OH)(N:N.C_6H_5).CH:CH.CO.C_6H_5$ [Strukturformel: Benzolring mit CH_3, OH, $\cdot CH:CH.CO.C_6H_5$ und $C_6H_5.N:N$]. *B.* Aus 5-Benzolazo-1-Methyl-3-Methylalphenol(2) (S. 1070) und Acetophenon in alkoholisch-alkalischer Lösung (BORSCHE, BOLSER, *B.* **34**. 2102). — Rothgelbes Krystallmehl (aus Chloroform + Alkohol). Schmelzp.: 180—181° (unter Zersetzung).

5-p-Benzolsulfonsäureazo-3-methyl-2-oxybenzal-Acetophenon $C_{22}H_{18}O_5N_2S = HO_3S.C_6H_4.N:N.C_6H_2(OH)(CH_3).CH:CH.CO.C_6H_5$. *B.* Aus dem Mononatriumsalz des 5-p-Benzolsulfonsäureazo-1-Methyl-3-Methylalphenols(2) (S. 1070) und Acetophenon in alkoholisch-alkalischer Lösung (BOR., BOL., *B.* **34**, 2103). — $Na.C_{22}H_{17}O_5N_2S$ (bei 140°). Rothgelbe Krystalle (aus verdünntem Alkohol). — Dinatriumsalz. Schwarzviolette Blätter.

13. *Derivate des Benzoylacetons $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3$ (*S. 1480*).

p-Nitrobenzolazo-Benzoylaceton $C_{16}H_{13}O_4N_3 = NO_2.C_6H_4.N:N.CH(CO.C_6H_5).CO.CH_3$. *B.* Aus Benzoylaceton (Spl. Bd. III, S. 207—208) und Iso-p-Nitrodiazobenzolnatrium (S. 1107) in wässerig-alkoholischer Sodalösung (BÜLOW, *B.* **32**, 2641). — Bräunlichgelbe gezähnte Blätter (aus Alkohol oder Essigsäure). Schmelzp.: 141—142°. Löslich in Aceton, unlöslich in Ligroïn. Löslich in warmem verdünntem Alkali mit violettrother Farbe. — $K.C_{16}H_{12}O_4N_3 + 2H_2O$. Rothviolette Blättchen. Wird von viel Wasser oder CO_2 zerlegt.

Methylimid $C_{17}H_{16}O_3N_4 = NO_2.C_6H_4.N:N.C{<}^{C(OH).C_6H_5}_{C(CH_3):N.CH_3}$ oder $NO_2.C_6H_4.N:N.C{<}^{C(C_6H_5):N.CH_3}_{C(OH).CH_3}$. *B.* Aus p-Nitrobenzolazo-Benzoylaceton (s. o.) und Methylamin in wässerig-alkoholischer Lösung (B., *B.* **32**, 2643). — Orangefarbene Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 155°. Auf Zusatz von Methylamin färbt sich die alkoholische Lösung blauroth (unter Bildung der Verbindung $NO_2.C_6H_4.N:N.C{<}^{C(NH.CH_3).C_6H_5}_{C(CH_3):N.CH_3}$?).

Phenylimid $C_{22}H_{18}O_3N_4 = NO_2.C_6H_4.N:N.C{<}^{C(OH).C_6H_5}_{C(CH_3):N.C_6H_5}$ oder $NO_2.C_6H_4.N:N.C{<}^{C(C_6H_5):N.C_6H_5}_{C(OH).CH_3}$. *B.* Aus p-Nitrobenzolazo-Benzoylaceton (s. o.) durch 1-stdg. Kochen mit Anilin (B., *B.* **32**, 2643). — Orangebraune Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 146°. Löslich in verdünnten Aetzalkalien mit blaurother Farbe.

Oximanhydrid, 5(3?)-Methyl-3(5?)-Phenyl-4-p-Nitrobenzolazo-Isoxazol $C_{16}H_{12}O_3N_4 = \begin{matrix} N.O.C.CH_3 \\ C_6H_5.C \quad C.N:N.C_6H_4.NO_2 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} N.O.C.C_6H_5 \\ CH_3.C \quad C.N:N.C_6H_4.NO_2 \end{matrix}$. *B.* Durch 4—5-stdg. Kochen von p-Nitrobenzolazo-Benzoylaceton (s. o.) mit Hydroxylaminchlorhydrat in verdünntem Alkohol (B., *B.* **32**, 2648). — Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 192—193°.

p-Nitrobenzolazo-Nitrobenzoylaceton $C_{16}H_{12}O_6N_4 = NO_2.C_6H_4.N:N.CH(CO.CH_3).CO.C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch Nitriren von p-Nitrobenzolazo-Benzoylaceton (s. o.) (B., *B.* **32**, 2644). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 198—199°. Lösung in verdünnten Aetzalkalien orangeroth.

Oximanhydrid, 5(3?)-Methyl-3(5?)-Nitrophenyl-4-p-Nitrobenzolazo-Isoxazol $C_{16}H_{11}O_5N_5 = \begin{matrix} N.O.C.CH_3 \\ NO_2.C_6H_4.C \quad C.N:N.C_6H_4.NO_2 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} N.O.C.C_6H_4.NO_2 \\ CH_3.C \quad C.N:N.C_6H_4.NO_2 \end{matrix}$. *B.* Durch ½-stdg. Kochen von p-Nitrobenzolazo-Nitrobenzoylaceton (s. o.) mit Hydroxylaminchlorhydrat in Eisessig (B., *B.* **32**, 2648). — Braune Nadeln. Schmelzp.: 172°.

Benzolazo-2,4-Diäthoxybenzoylaceton bezw. **Phenylhydrazon des 2,4-Diäthoxyphenylmethyltriketons** $C_{20}H_{22}O_4N_2 = (C_2H_5O)_2C_6H_3.CO.C(:N.NH.C_6H_5).CO.CH_3$. *B.* Aus 2,4-Diäthoxybenzoylaceton (Spl. Bd. III, S. 208) und Benzoldiazoniumchlorid (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **35**, 1682 Anm. 3). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 102—103°. Färbt sich mit conc. Schwefelsäure orange.

13a. Benzolazo-Diketohydrinden $C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}CH.N:N.C_6H_5$ s. **Triketohydrindenphenylhydrazon** *Hptw. Bd. IV, S. 788.*

16. *Benzolazodibenzoylmethan $C_{21}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5.N:N.CH(CO.C_6H_5)_2$ (*S. 1480*).
Derivate *sind als* **Phenylhydrazone von Derivaten des Diphenyltriketons** *S. 516—517 aufgeführt.*

16a. Benzolazo-Phenacetylacetophenon $C_{22}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5.CH_2.CO.CH(N:N.C_6H_5).CO.C_6H_5$. *B.* Aus ω-Phenacetylacetophenon (Spl. Bd. III, S. 229) durch Einwirkung von Benzoldiazoniumchloridlösung in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (Bülow, Grotowsky, *B.* **34**, 1485). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 119° bis 120°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die leicht durch Reductionsmittel, nicht aber durch Oxydationsmittel verschwindet.

U. *Azoderivate des Camphers, der indifferenten Stoffe und Farbstoffe, der Furan-, Pyran- und Thiophen-Verbindungen
(*S. 1481—1482*).

S. 1482, Z. 18 v. o. statt: „609“ lies: „669“.

Azoderivat des Bilirubins *s. Spl. Bd. III, S. 487.*

Benzolazofuryldihydroresorcin *s. Hptw. Bd. IV, S. 1480.*

Benzolazopyromeconsäure $\begin{array}{l}CH.O-CH.N_2.C_6H_5\\ CH.CO.CO\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}CH.O-C:N.NH.C_6H_5\\ CH.CO.CO\end{array}$ *s.* **Phenylhydrazon der Ketopyromeconsäure** *S. 518.*

Euxanthondisazobenzol *s. Hptw. Bd. IV, S. 1479.*

Gentisindisazobenzol *s. Hptw. Bd. IV, S. 1479.*

Benzolazothiophenin *s. Hptw. Bd. IV, S. 1482, Z. 19 v. u.*

V. *Azoderivate der Basen (*S. 1482—1494*).

2a. Thiazolazoresorcin *s. Hptw. Bd. IV, S. 1441.*

3. *Derivate des Pyrrols C_4H_5N (*S. 1482—1483*).
***Pyrrolazobenzol** $C_{10}H_9N_3 = C_4H_4N.N_2.C_6H_5$ (*S. 1482*). Zur Constitution vgl.: Plancher, Soncini, *R. A. L.* [5] **10** I, 299. Addirt Phenylisocyanat unter freiwilliger Erwärmung (Pl., S.).
Methylderivat(?) $C_{11}H_{11}N_3$. *B.* Aus Pyrrolazobenzol (s. o.) mittels überschüssigen Methyljodids (Pl., S., *G.* **32** II, 464). — Kp_{21}: 140°. Liefert bei der Reduction mit Sn + HCl Anilin als Spaltungsproduct — Pikrat $C_{17}H_{14}O_7N_6$. Schmelzp.: 151°.
Carbanilsäurederivat des Pyrrolazobenzols $C_{17}H_{14}ON_4 =$ $\begin{array}{l}CH—CH\\ CH:N.C:N.N(CO.NH.C_6H_5).C_6H_5\end{array}$?. *B.* Aus Phenylisocyanat und Pyrrolazobenzol (s. o.) (Pl., S., *R. A. L.* [5] **10** I, 303). — Gelbrothe Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzpunkt: 108—110°.

3a. Derivate der Dimethylpyrrole C_6H_9N.

Benzolazo-α,α′-Dimethylpyrrol $C_{12}H_{13}N_3 = \begin{array}{l}CH—C.N:N.C_6H_5\\ CH_3.C.NH.C.CH_3\end{array}$?. Schmelzpunkt: 135°. Reagirt nicht mit Phenylisocyanat (Plancher, Soncini, *R. A. L.* [5] **10** I, 303; *G.* **32** II, 460).

Benzolazo-α,β′-Dimethylpyrrol $C_{12}H_{13}N_3 = \begin{array}{l}CH—C.CH_3\\ CH_3.C.NH.C.N:N.C_6H_5\end{array}$?. Hellrothe Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 118—119° (Plancher, Soncini, *R. A. L.* [5] **10** I, 303; *G.* **32** II, 457). Addirt Phenylisocyanat.

Carbanilsäurederivat $C_{19}H_{18}ON_4$ = $CH_3.C:N.C:N.N(CO.NH.C_6H_5)C_6H_5$ (mit CH : C.CH$_3$)? *B.* Aus Phenylisocyanat und Benzolazo-α,β'-Dimethylpyrrol (S. 1075) (PL., S., *R. A. L.* [5] **10** I, 803; *G.* **32** II, 458). — Schmelzp.: 70—71°.

Benzolazo-p-N-Benzoylbrenztraubensäureäthylester-2,5-dimethylpyrrol-3,4-Dicarbonsäurediäthylester $C_{30}H_{31}O_8N_3$ = $C_2H_5.O_2C.C:C(CH_3)$ / $C_2H_5.O_2C.C:C(CH_3)$ >N.C_6H_4.CO.CH(N:N.C_6H_5).CO.CO_2.C_2H_5 *s. S. 1062.*

4a. 4-Benzolazo-2,6-Lutidin

$C_{13}H_{13}N_3$ = $C_6H_5.N:N.C_5H_2(CH_3)_2N$. *B.* Durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Benzolhydrazolutidin (S. 780) mit Quecksilberoxyd (MARCKWALD, RUDZIK, *B.* **36**, 1119). — Tiefrothe Krystalle (aus wenig Ligroïn). Schmelzp.: 62—63°. Leicht löslich, ausser in Wasser. Wird von H_2S, Zinkstaub + Essigsäure u. s. w. wieder zur Hydrazoverbindung reducirt. — $(C_{13}H_{13}N_3.HCl)_2PtCl_4$. Fleischrothe Kryställchen. Kaum löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{13}H_{13}N_3)_2H_2Cr_2O_7$. Dunkelorangerothe Nadeln. — Pikrat $C_{13}H_{13}N_3.C_6H_3O_7N_3$. Dunkelorangefarbene Blättchen. Schmelzp.: 200°. Ziemlich löslich in siedendem Alkohol.

8. *Derivate der Basen C_8H_7N (*S. 1484—1485*).

*Benzolazoindoxyl $C_{14}H_{11}ON_3$ = $C_6H_5.N:N.C_8H_5ON$ (*S. 1484*). Schmelzp.: 242,5° (corr.) (BAMBERGER, ELGER, *B.* **36**, 1625).

Benzolazo-2-Methyl-6-Oxybenzoxazol $C_{14}H_{11}O_2N_3$ = $C_6H_5.N:N.C_6H_2(OH)<^{O}_{N}>C.CH_3$. *B.* Durch Vereinigung von 2-Methyl-6-Oxybenzoxazol mit Benzoldiazoniumchlorid in alkalischer Lösung (HENRICH, WAGNER, *B.* **35**, 4206). — Blättchen aus Benzol. Schmelzpunkt: 91°. Leicht löslich in organischen Mitteln inclusive Ligroïn. Löslich in conc. Schwefelsäure mit rother Farbe.

7-Benzolazo-4-Methyl-6-Oxybenzoxazol *s. Hptw. Bd. IV, S. 1448, Z. 1 v. o.*

9. *Derivate der Basen C_9H_9N (*S. 1485*).

*Benzolazo-Methylketol $C_{15}H_{13}N_3$ = $C_6H_5.N:N.C<^{C(CH_3)}_{C_6H_4}>NH$ (*S. 1485*). Reagirt nicht mit Phenylisocyanat (PLANCHER, SONCINI, *G.* **32** II, 463).

Benzolazo-Dimethyl-Oxybenzoxazol $C_{15}H_{13}O_2N_3$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1448, Z. 7 v. o.*

10. *Benzolazo-1,3,4-Trimethyldihydrochinolin (*S. 1485*).

Zur Constitution des sogenannten 1,3,4-Trimethyldihydrochinolins vgl. S. 165, Z. 6—7 v. o.

13. *Derivate des Chinolins (*S. 1485—1486*).

α-Azochinolin, 2-Azochinolin $C_{18}H_{12}N_4$ = $NC_9H_6.N:N.C_9H_6N$. *B.* Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine Lösung von Hydrazochinolin (S. 1097) in 50%iger Essigsäure (MARCKWALD, MEYER, *B.* **33**, 1894). — Ziegelrothe Blättchen. Schmelzp.: 230° bis 231°. Unzersetzt sublimirbar. Löslich in heissem Alkohol mit tiefrother Farbe. Aus der tiefrothen Lösung in Mineralsäuren fällen überschüssige Säuren krystallisirte Salze, die von Wasser zerlegt werden. Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu Hydrazochinolin reducirt. Beim Kochen mit Salzsäure beständig. — $C_{18}H_{12}N_4.H_2PtCl_6$. — $C_{18}H_{12}N_4.H_2Cr_2O_7$. Braunrother krystallinischer Niederschlag. Schwärzt sich gegen 300°, ohne zu schmelzen.

p-Azochinolin, 6-Azochinolin $C_{18}H_{12}N_4$ = $NC_9H_6.N:N.C_9H_6N$. *B.* Neben 6-Aminochinolin (S. 606) bei der Reduction des 6-Nitrochinolins (S. 182) in alkoholischer Lösung mit Eisenpulver bei Gegenwart eines Metallchlorids (KNUEPPEL, *A.* **310**, 84). — Orangerothe Nädelchen (aus Alkohol oder Benzol). Schmelzp.: 248°. Leicht löslich in verdünnten Säuren mit ziegelrother Farbe.

S. 1485, Z. 4 v. u. statt: „$C_{15}H_{11}N_3$" lies: „$C_{15}H_{11}N_3$".

6-Chinolinazo-Dimethylaminobenzol $C_{17}H_{16}N_4$ = $NC_9H_6.N:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$. Flockiger brauner Niederschlag. Verharzt sehr bald (KNUEPPEL, *A.* **310**, 87). — $C_{17}H_{16}N_4.2HCl$. *B.* Aus diazotirtem 6-Aminochinolin (S. 606) und der berechneten Menge Dimethylanilin in Eisessig. Stahlblaue Nädelchen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Eisessig und verdünnter Salzsäure mit carminrother Farbe.

S. 1486, Z. 2 v. o. statt: „1622" lies: „1642".

14. *Derivate der Basen $C_{10}H_9N$ (*S. 1486*).

α-Azolepidin $C_{20}H_{16}N_4 = NC_9H_5(CH_3).N:N.C_9H_5(CH_3)N$. *B.* Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine essigsaure α-Hydrazolepidinlösung (S. 1097) (Marckwald, Chain, *B.* **33**, 1898). — Ziegelrothe Blättchen (aus viel Alkohol). Schmelzp.: 285°. Schwer löslich. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht unter Entwickelung von Chlor α-Hydrazolepidin. — Pikrat $C_{20}H_{16}N_4.C_6H_3O_7N_3$. Schmutzigrothe Kryställchen.

N-Benzolazophenyl-Phenyldiketopyrrolidincarbonsäureäthylester $C_{25}H_{21}O_4N_3$ = $\begin{matrix} N(C_6H_4N:N.C_6H_5)CH.C_6H_5 \\ CO \text{——} CO \text{——} CH.CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1357, Z. 17 v. u.*

14a. Benzolazo-α-Methyl-α'-Phenylpyrrol $C_{17}H_{15}N_3 = \begin{matrix} CH - C.N:N.C_6H_5 \\ CH_3.C.NH.C.C_6H_5 \end{matrix}$?.

Schmelzp.: 120°. Reagirt nicht mit Phenylisocyanat (Plancher, Soncini, *R. A. L.* [5] **10** I, 303; *G.* **32** II, 455).

16a. Derivate der Basen $C_{12}H_9N$.

Carbazolazo-m-Toluylendiamin $C_{19}H_{17}N_5$ = *B.* Durch Kuppelung von 3-Diazocarbazol (S. 1130) mit 2,4-Diaminotoluol (S. 397) in essigsaurer Lösung (Ruff, Stein, *B.* **34**, 1680). — Acetat $C_{19}H_{17}N_5.C_2H_4O_2$. Drusen aus Alkohol. Färbt Baumwolle substantiv violett.

Resorcinazo-Thiodiphenylaminsulfoxyd $C_{18}H_{13}O_3N_3S$ = *B.* Aus diazotirtem 3-Aminophenazthioniumchlorid (Hptw. Bd. II, S. 808, Z. 3 v. u.) und Resorcin in wässeriger, etwas Natriumacetat enthaltender Lösung (Kehrmann, Vesely, *A.* **322**, 65). — Rothgelbe Nadeln (aus Alkohol + Benzol). Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist grün gefärbt, sie wird auf Zusatz von Wasser blau und verblasst alsdann.

16b. Benzolazo-Benzenyl-4-aminoresorcin $C_{19}H_{13}O_2N_3$ =

$C_6H_5.N:N.C_6H_2(OH)<^{N}_{O}>C.C_6H_5$. *B.* Durch Kuppeln von μ-Phenyl-p-Oxybenzoxazol (= Benzenyl-4-Aminoresorcin, Spl. Bd. II, S. 742) mit Benzoldiazoniumchlorid in alkalischer Lösung (Henrich, Wagner, *B.* **35**, 4202). — Schmelzp.: 184°. Sehr leicht löslich in organischen Mitteln. Löslich in conc. Schwefelsäure mit rothgelber Farbe. — Das Natriumsalz wird durch H_2O in der Kälte hydrolysirt.

17. *Derivate der Basen $C_{14}H_{11}N$ (*S. 1487*).

Benzolazo-α-Phenylindol $C_{20}H_{15}N_3 = C_6H_4<^{C(N:N.C_6H_5)}_{NH}>C.C_6H_5$. *B.* Aus α-Phenylindol (S. 250) und Benzoldiazoniumchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat (Plancher, Soncini, *G.* **32** II, 462). — Schmelzp.: 186°. Reagirt nicht mit Phenylisocyanat.

Derivate des Methyl-Phenylbenzoxazols $C_{14}H_{11}ON$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1448, Z. 13—31 v. o.*

20. *Derivate des Pyrazols (*S. 1487—1488*).

***4-Benzolazo-1-Phenylpyrazol** $C_{15}H_{12}N_4 = C_6H_5.N<^{N=CH}_{CH:C.N:N.C_6H_5}$ (*S. 1487 bis 1488*). *B.* Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diisonitrosoaceton (Spl. Bd. I, S. 505) (v. Pechmann, Wehsarg, *B.* **21**, 2993; Neufville, v. P., *B.* **23**, 3385) oder auf s-Tetrachloraceton (Hptw. Bd. I, S. 988) (Levy, Witte, *A.* **252**, 345; Zincke, Kegel, *B.* **22**, 1479).

***4-Benzolazo-1-Phenylpyrazolon(5)** $C_{15}H_{12}ON_4 = C_6H_5.N<^{N=CH}_{CO.C:N.NH.C_6H_5}$ (*S. 1488*). *B.* Aus dem Bis-Phenylhydrazon der Propanonalsäure (S. 460) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (Knorr, *B.* **21**, 1205) oder durch Abdampfen mit alkoholischer Salzsäure (Will, *B.* **24**, 3831). Aus Bis-(1-phenyl-5-Pyrazolon)-4-β-Propionsäureester (Hptw. Bd. IV, S. 1266; vgl. Spl. Bd. IV, S. 939) und Diazobenzol (Stolz, *B.* **28**, 624, 630). — $Ag.C_{15}H_{11}ON_4$. Rothgelbe Blätter. Schmilzt unter Bräunung gegen 215° (W.).

5-Benzolazo-1-Phenyl-4-Oxypyrazol bezw. 5-Phenylhydrazon des 1-Phenyl-4-Ketopyrazolons(5) $C_{15}H_{12}ON_4$ =

$$C_6H_5.N<\begin{matrix}N\text{———————}CH\\ C(N:N.C_6H_5):C.OH\end{matrix} \quad \text{bezw.} \quad C_6H_5.N<\begin{matrix}N\text{———————}CH\\ C(:N.NH\,C_6H_5).CO\end{matrix}.$$

B. Aus 1-Phenyl-4-Oxypyrazol (S. 315) und der berechneten Menge Diazobenzollösung (Wolff, Fertig, *A.* **313**, 22). — Broncefarbige Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 122—125°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Chloroform, schwer in Aether.

S. 1488, Z. 26 v. o. statt: „233°" lies: „223°".

21. *Derivate des Methylpyrazols (*S. 1488—1489*).

S. 1488, Z. 15 v. u. statt: „**Benzolazo-3-Methylpyrazolon(4)**" *lies:* „**4-Benzolazo-3-Methylpyrazolon(5)**".

***4-Benzolazo-1-Phenyl-3-Methylpyrazolon(5)** $C_{16}H_{14}ON_4 = C_6H_5.N<\begin{matrix}N{=}C.CH_3\\ CO.CH.N:N.C_6H_5\end{matrix}$ (*S. 1488—1489*). Zur Constitution vgl.: Bülow, *B.* **32**, 208. *B.* Aus Benzolazoacetessigsäureamid (S. 461) und Phenylhydrazin bei 130° (Leuckart, Holtzapfel, *B.* **22**, 1407). Aus 10 g Benzolazoacetessigester (S. 461—462) und 5,5 g Phenylhydrazin durch Aufkochen in Eisessiglösung (Wedekind, *A.* **295**, 338). Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Thiophenylmethylpyrazolon (Hptw. Bd. IV, S. 514—515) mit Phenylhydrazin (Michaelis, Philips, *B.* **23**, 560). Aus Methylen-, Isopropylen- oder Benzyliden-Bis-1-phenyl-3-Methylpyrazolon(5) (Hptw. Bd IV, S. 1264, 1265, 1288) und Diazobenzol (Stolz, *B.* **28**, 625). Beim Erhitzen von Keto-Methylisoxazolonphenylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 706—707), gelöst in Eisessig, mit Phenylhydrazin auf 100° (Knorr, Reuter, *B.* **27**, 1176). Aus Diisonitrosobutyranilid (Spl. Bd. II, S. 177), gelöst in heissem Eisessig und Phenylhydrazin (Kn., R.). Beim 3-stdg. Kochen von Benzolazoacetessigester mit 10 Thln. conc. alkoholischer Salzsäure und 10 Thln. 50%igem Alkohol (neben Benzolazoacetessigsäure, S. 460) (Bülow, *B.* **32**, 204). Neben dem Aethylester der 1-Anilino-5-Methyltriazolcarbonsäure(4) (S. 904) bei der Einwirkung von Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung auf Diazoacetessigesteranhydrid (Wolff, *A.* **325**, 157). Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Citradibrombrenzweinsäure, neben 1-Phenyl-4-Methylpyrazolon(5) (S. 388) und kleinen Mengen Brommethacrylsäure (Fichter, Enzenauer, Uellenberg, *B.* **33**, 494). *Die im Hptw. Bd. IV, S. 1488, Z. 7—5 v. u. aufgeführte Bildungsweise (durch Fällen einer alkalischen Lösung von Acetylglyoxylsäurebisphenylhydrazon mit Essigsäure) ist zu streichen, vgl. Bülow, B.* **32**, *203.* — Leicht löslich in Aether (Wo.). Löst sich in Aetznatron und wird aus der Lösung durch CO_2 wieder abgeschieden (B., *B.* **32**, 208). Bei der Einwirkung von conc. Salpetersäure entsteht 4-p-Nitrobenzolazo-1-p-Nitrophenyl-3-Methylpyrazolon(5) (s. u.) (B.).

4-p-Chlorbenzolazo-1-Phenyl-3-Methylpyrazolon(5) $C_{16}H_{13}ON_4Cl$ = $C_6H_5.N<\begin{matrix}N{=}C.CH_3\\ CO.CH.N:N.C_6H_4Cl\end{matrix}$. *B.* Aus p-Chlorbenzolazoacetessigsäurementhylester (S. 462) und Phenylhydrazin (Lapworth, *P. Ch. S.* Nr. 267). — Schmelzp.: 141—142°.

4-p-Brombenzolazo-1-Phenyl-3-Methylpyrazolon(5) $C_{16}H_{13}ON_4Br$ = $C_6H_5.N<\begin{matrix}N{=}C.CH_3\\ CO.CH.N:N.C_6H_4Br\end{matrix}$. Schmelzp.: 152—153° (L., *P. Ch. S.* Nr. 267).

Die Artikel ***Nitroderivat** $C_{16}H_{13}O_3N_5$ (*S. 1489, Z. 11—15 v. o.*) *und* ***Dinitroderivat** $C_{16}H_{12}O_5N_6$ (*S. 1489, Z. 16—18 v. o.*) *sind zu streichen (vgl. Bülow, B.* **32**, *204).*

***4-p-Nitrobenzolazo-1-Phenyl-3-Methylpyrazolon(5)** $C_{16}H_{13}O_3N_5$ = $C_6H_5.N<\begin{matrix}N{=}C.CH_3\\ CO.CH.N:N.C_6H_4.NO_2\end{matrix}$ (*S. 1489*). *B.* Durch Erhitzen von 4-p-Nitrobenzolazo-1-Phenyl-pyrazolon(5)-essigsäure(3) (S. 1080) über den Schmelzpunkt (B., Höpfner, *B.* **34**, 86). — Rothe blauschimmernde Nadeln. — $Na.C_{16}H_{12}O_3N_5 + H_2O$. Braunblaue Nadeln. Wird durch Wasser oder CO_2 zerlegt. Löslich in sehr verdünnter Natronlauge mit dunkelrothbrauner Farbe (B., *B.* **32**, 209).

4-Benzolazo-1-p-Nitrophenyl-3-Methylpyrazolon(5) $C_{16}H_{13}O_3N_5$ = $O_2N.C_6H_4.N<\begin{matrix}N{=}C.CH_3\\ CO.CH.N:N.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Durch ½-stdg. Kochen von Benzolazoacetessigester (S. 460—461) mit p-Nitrophenylhydrazin in Eisessig (B., H., *B.* **34**, 80). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 249°.

***4-p-Nitrobenzolazo-1-p-Nitrophenyl-3-Methylpyrazolon(5)** $C_{16}H_{12}O_5N_6$ = $O_2N.C_6H_4.N<\begin{matrix}N{=}C.CH_3\\ CO.CH.N:N.C_6H_4.NO_2\end{matrix}$ (*S. 1489*). *B.* Durch gelindes Erwärmen der conc.

salpetersauren Lösung des 4 Benzolazo-1-Phenyl-3-Methylpyrazolons(5) (s. o.) (B., *B.* **32**, 204; vgl. Autenrieth, *B.* **29**, 1489). Durch 4-tägiges Kochen von p-Nitrobenzolazo-Acetondicarbonsäurediäthylester (S. 1068) mit 10%iger Salzsäure, neben p-Nitrobenzolazoacetessigsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1467) (B., H., *B.* **34**, 80). Durch Nitriren von 4-Benzolazo-1-p-Nitrophenyl-3-Methylpyrazolon(5) (s. o.) (B., H., *B.* **34**, 74). Durch Condensation von p-Nitrophenylhydrazin mit p-Nitrobenzolazoacetessigester (S. 1056) (B., H.). — Schmelzp.: 296°. Verpufft bei raschem Erhitzen. Stark elektrisch.

4-p-Anilinazo-1-Phenyl-3-Methylpyrazolon(5) $C_{16}H_{15}ON_5$ =

$C_6H_5.N\Big<\begin{matrix}N=C.CH_3\\ CO.CH.N:N.C_6H_4.NH_2\end{matrix}$. *B.* Durch Verseifung des Acetylderivats (s. u.) mittels 10%iger Natronlauge oder 10%iger alkoholisch-wässeriger Salzsäure (B., *B.* **33**, 195). — Braunrothe Nadeln (aus viel Alkohol). Schmelzp.: 206—207°. Schwer löslich in Aether mit orangegelber Farbe, leicht in siedendem Eisessig, sehr leicht in Aceton. $K_2Cr_2O_7$ färbt die gelbe Lösung in conc. Schwefelsäure blaugrün, dann schmutziggrün. — Das zugehörige Diazoniumchlorid *s. S. 1130 sub Nr.* 3.

Acetylderivat, 4-p-Acetanilid-azo-1-Phenyl-3-Methylpyrazolon(5) $C_{18}H_{17}O_2N_5$ = $(C_6H_5)(CH_3)C_3HON_2.N:N.C_6H_4.NH.COCH_3$. *B.* Durch Einwirkung von Phenylhydrazin, in Essigsäure gelöst, auf die siedende alkoholische Lösung des Acetessigester-azo- oder des Acetessigsäuremethylamid-azo-p-Acetanilids (S. 1057) (B., *B.* **33**, 194). — Gelbrothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 222—223°. Kaum löslich in Ligroïn, sehr leicht in Essigsäure und Benzol. Wird aus der orangefarbenen Lösung in kalter verdünnter Natronlauge durch CO_2 gefällt. Löslich in heissen kohlensauren Alkalien. $K_2Cr_2O_7$ färbt die gelbe Lösung in conc. Schwefelsäure vorübergehend grün.

Benzoylderivat, 4-Benzanilid-azo-1-Phenyl-3-Methylpyrazolon(5) $C_{23}H_{19}O_2N_5$ = $(C_6H_5)(CH_3)C_3HON_2.N:N.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$. *B.* Durch Benzoylirung von 4-p-Anilinazo-1-Phenyl-3-Methylpyrazolon(5) (s. o.) (B., *B.* **33**, 196). — Orangefarbene Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 288°. Löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Nitrobenzol, schwer in Aether. In heissen verdünnten Alkalilaugen mit gelber Farbe löslich.

4-Benzolazo-1-p-Sulfophenyl-3-Methylpyrazolon(5)

$HO_3S.C_6H_4.N\Big<\begin{matrix}N=C.CH_3\\ CO.CH.N:N.C_6H_5\end{matrix}$ *s.* **3-Methyl-1-Phenyl-4-Phenylhydrazinpyrazolon-p-Sulfonsäure** *Hptw. Bd. IV, S. 736.*

p-4-Benzolazoacetessigsäureäthylester-azo-1-Phenyl-3-Methylpyrazolon(5)

$C_{22}H_{22}O_4N_6 = C_6H_5.N\Big<\begin{matrix}N=C.CH_3\\ CO.CH.N:N.C_6H_4.N:N.CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Aus diazotirtem 4-p-Anilinazo-1-Phenyl-3-Methylpyrazolon(5) (s. o.) und Acetessigester in essigsaurer Lösung (Bülow, *B.* **33**, 197). — Ziegelrothe Kryställchen (aus viel Alkohol). Schmelzpunkt: 181—182°. Leicht löslich in Eisessig mit orangegelber Farbe. Lösung in kalter verdünnter Natronlauge und conc. Schwefelsäure orangefarben, in conc. Salzsäure blauroth.

Benzol-p-Bisazo-1-phenyl-3-methylpyrazolon(5) $C_{26}H_{22}O_2N_8$ =

$$\begin{matrix}N.C_6H_5 & & N.C_6H_5\\ N\quad CO & & OC\quad N\\ CH_3.C-CH.N:N.C_6H_4.N:N.HC-C.CH_3\end{matrix}$$

. *B.* Durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Benzolazoacetessigester-azo-1-Phenyl-3-Methylpyrazolon(5) (s. o.) mit einer Eisessig-Lösung von Phenylhydrazin (B., *B.* **33**, 198). — Rothe Nädelchen. Schmelzp.: oberhalb 280°. Sehr wenig löslich in siedendem Eisessig und Benzol, leicht in Nitrobenzol. Die orangerothe Lösung in conc. Schwefelsäure wird von $K_2Cr_2O_7$ schmutzigblau, dann grün gefärbt. Conc. Salzsäure löst blauroth, heisse verdünnte Natronlauge orangefarben auf.

4-p-Toluolazo-1-Phenyl-3-Methylpyrazolon(5) $C_{17}H_{16}ON_4$ =

$C_6H_5.N\Big<\begin{matrix}N=C.CH_3\\ CO.CH.N:N.C_6H_4.CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus Toluolazoacetessigsäurementhylester (S. 586) und Phenylhydrazin (Lapworth, *P. Ch. S.* Nr. 267). — Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 136—137°.

4-p-Toluolazo-1-Benzhydryl-3-Methylpyrazolon(5) $C_{24}H_{22}ON_4$ =

$(C_6H_5)_2CH.N\Big<\begin{matrix}N=C.CH_3\\ CO.CH.N:N.C_6H_4.CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus 1-Benzhydryl-3-Methylpyrazolon(5), in Kalilauge gelöst, und p-Toluoldiazoniumchlorid (S. 1112) bei 0°; Ausbeute 68% der Theorie (Darapski, *J. pr.* [2] 67, 175). — Gelbrothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 162—163°.

Biphenyl-Bisazo-1-phenyl-3-methylpyrazolon(5) $\left[C_6H_5.N<\begin{matrix}N=C.CH_3\\ CO.CH.N:N.C_6H_4-\end{matrix}\right]_2$, *s. Hptw. Bd. IV, S. 1291, Z. 5 v. u.*

22. *Derivate der Dimethylpyrazole (*S. 1489*).

4-Benzolazo-1-Phenyl-3,5-Dimethylpyrazol $\begin{matrix}C_6H_5.N:N.C\text{———}C.CH_3\\ CH_3C.N(C_6H_5).N\end{matrix}$ *s. S. 1071.*

Trimethylpyrazolazo-Phenylmethylpyrazolon
$C_6H_5.N<\begin{matrix}N=C.CH_3\\ CO.CH.N:N.C<\begin{matrix}C(CH_3).N.CH_3\\ C(CH_3):N\end{matrix}\end{matrix}$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1111, Z. 8 v. o., Formelberichtigung im Spl. Bd. IV, S. 762.*

23. *Derivate der Pyrazoloncarbonsäuren bezw. der Oxypyrazolcarbonsäuren (*S. 1489*).

S. 1489, Z. 10 v. u. füge hinzu: „Schmelzp.: 209—211° (Rothenburg, B **26**, *2055)".*

5-Benzolazo-1-Phenyl-4-Oxypyrazolcarbonsäure(3) bezw. 5-Phenylhydrazon der 1-Phenyl-4-Ketopyrazolon(5)-Carbonsäure(3) $C_{16}H_{12}O_3N_4$ = $C_6H_5.N<\begin{matrix}N\text{———}C.CO_2H\\ C(:N.NH\,C_6H_5)-CO\end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-4-Oxypyrazolcarbonsäure(3) (S. 348) und Diazobenzollösung (WOLFF, FERTIG, *A.* **313**, 16). — Rothe Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 209° (Gasentwickelung). Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in Aether und Ligroïn.

24. *Derivate der Methylpyrazolcarbonsäuren (*S. 1490*).

4-p-Nitrobenzolazo-1-Phenylpyrazolon(5)-essigsäure(3) $C_{17}H_{13}O_5N_5$ = $C_6H_5.N<\begin{matrix}N=C.CH_2.CO_2H\\ CO.CH.N:N.C_6H_4.NO_2\end{matrix}$. *B.* Durch 10 Minuten langes Kochen des in Alkohol suspendirten Aethylesters (s. u.) mit Alkali (BÜLOW, HÖPFNER, *B.* **34**, 85). — Gelblichrothe gezähnte Nadeln. Schmilzt bei 196° unter Entwickelung von CO_2 und Bildung von 4-p-Nitrobenzolazo-1-Phenyl-3-Methylpyrazolon(5) (S. 1078). Löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform.

Aethylester $C_{19}H_{17}O_5N_5$ = $C_6H_5.N<\begin{matrix}N=C.CH_2.CO_2.C_2H_5\\ CO.CH.N:N.C_6H_4.NO_2\end{matrix}$. *B.* Durch Kochen von 5 g p-Nitrobenzolazo-Acetondicarbonsäurediäthylester (S. 1063) mit 2 g Phenylhydrazin in Alkohol, neben dem isomeren 1-Phenyl-3-p-Nitrobenzolazoessigsäureäthylester-Pyrazolon(5) (s. u.) (B., H., *B.* **34**, 84). — Rothe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 189°. Fast unlöslich in heissem Wasser und Ligroïn, schwer löslich in Alkohol und Aether, ziemlich löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform. Die orangerothe Lösung in conc. Schwefelsäure wird von $K_2Cr_2O_7$ vorübergehend blaugrün gefärbt. Löslich in verdünnter Natronlauge.

1-Phenyl-3-p-Nitrobenzolazoessigsäure-Pyrazolon(5) $C_{17}H_{13}O_5N_5$ = $C_6H_5.N<\begin{matrix}N=C.CH(N:N.C_6H_4.NO_2).CO_2H\\ CO.CH_2\end{matrix}$. *B.* Durch Erwärmen des in Alkohol suspendirten Aethylesters (s. u.) mit Aetzkali (B., H., *B.* **34**, 87). — Grüne Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 205° (unter Zersetzung). Löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Soda und sehr verdünnter Natronlauge. $K_2Cr_2O_7$ färbt die gelbe Lösung in conc. Schwefelsäure rothbraun.

Aethylester $C_{19}H_{17}O_5N_5$ = $C_6H_5.N<\begin{matrix}N=C.CH(N:N.C_6H_4.NO_2).CO_2.C_2H_5\\ CO.CH_2\end{matrix}$. *B.* Durch Erwärmen von 5 g p-Nitrobenzolazo-Acetondicarbonsäurediäthylester (S. 1063) mit 2 g Phenylhydrazin in 40 ccm Eisessig, neben dem isomeren 4-p-Nitrobenzolazo-1-Phenylpyrazolon(5)-essigsäure(3)-Aethylester (s. o.) (B., H., *B.* **34**, 86). — Gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzpunkt: 224° (unter Zersetzung). Unlöslich in heissem Wasser und Ligroïn, schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, gut löslich in Eisessig und Chloroform. Mit gelbrother Farbe in verdünnter Natronlauge und conc. Schwefelsäure leicht löslich.

1-Carbaminyl-3-p-Nitrobenzolazoessigsäureäthylester-Pyrazolon(5) $C_{14}H_{14}O_6N_6$ = $H_2N.CO.N<\begin{matrix}N=C.CH(N:N.C_6H_4.NO_2).CO_2.C_2H_5\\ CO.CH_2\end{matrix}$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von 6 g

p-Nitrobenzolazo-Acetondicarbonsäureester (S. 1068) in 300 ccm Alkohol mit einer Lösung von 2 g Semicarbazidchlorhydrat in 40 ccm Wasser (B., H., *B.* **34**, 88). — Gelbe Blättchen aus Eisessig. Schmelzp.: 214—215°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, leicht in Aceton oder Eisessig.

4-p-Toluolazo-Pyrazolon(5)-essigsäure(3)-Aethylester $C_{14}H_{16}O_3N_4$ = $HN<\begin{matrix}N{=}C.CH_2.CO_2.C_2H_5\\ CO.CH.N{:}N.C_6H_4.CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus Pyrazolonessigester und schwefelsaurem p-Diazotoluol (S. 1112) durch NH_3 (CURTIUS, KUFFERATH, *J. pr.* [2] **64**, 342). — Dunkelgelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp.: 172—173°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in kaltem Wasser. In conc. Schwefelsäure und conc. Natronlauge leicht löslich. Färbt Wolle gelb. — Silbersalz. Hellrother Niederschlag. Mässig löslich in Alkohol. Zersetzt sich bei 180—200°.

25a. Derivate des Indazols $C_7H_6N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH\\ N\end{matrix}>NH$.

Benzolazoindazol $C_{13}H_{10}N_4$ = $C_6H_4<\begin{matrix}C.N{:}N.C_6H_5\\ N.NH\end{matrix}$. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und Indazol (BAMBERGER, v. GOLDBERGER, *A.* **305**, 348). — Gelbe Nadeln aus Xylol. Schmelzp.: 185,5—186°.

Indazolazo-Dimethylanilin $C_{15}H_{15}N_5$ = $C_6H_4<\begin{matrix}C.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2\\ N.NH\end{matrix}$. *B.* Aus Indazoltriazolen (S. 1130) und Dimethylanilin in Alkohol (B., *B.* **32**, 1784). — Hellorangegelbe, violett leuchtende, glänzende Nadeln (aus Alkoholen oder Xylol). Schmelzp.: 256° bis 257°. Lösung in englischer Schwefelsäure brandroth, nach Zusatz von $K_2Cr_2O_7$ dunkelviolettroth, dann grünbraun. — Aus der violetten Lösung in Salzsäure krystallisirt das Hydrochlorid in dunkelstahlblauen, metallisch glänzenden Nadeln, die von Wasser zerlegt werden.

o-Toluolazoindazol $C_{14}H_{12}N_4$ = $C_6H_4<\begin{matrix}C{-}N{:}N.C_6H_4.CH_3\\ N\end{matrix}>NH$. *B.* Aus diazotirtem o-Toluidin durch kalte Natronlauge (neben Indazol und viel Harz) oder aus diazotirtem o-Toluidin und Indazol (B., v. G., *A.* **305**, 341. — Orangegelbe Nadeln aus Xylol. Schmelzp.: 211—211,5°. Sehr leicht löslich in heissem Eisessig, leicht in heissem Alkohol. Sublimirbar. Ist schwach sauer und schwach basisch. Löslich in conc. Schwefelsäure mit violettrother Farbe. Schwefelammonium spaltet zu Aminoindazol und o-Toluidin.

Indazolazo-β-Naphtol $C_{17}H_{12}ON_4 = C_6H_4<\begin{matrix}C.N_2.C_{10}H_6.OH\\ N.NH\end{matrix}$. *B.* Aus Indazoltriazolen (S. 1130) und β-Naphtol in Alkohol (BAMBERGER, *B.* **32**, 1788). Aus diazotirtem Iz-3-Aminoindazol und alkalischer β-Napthollösung (B., v. GOLDBERGER, *A.* **305**, 354). — Leuchtendrothe Nadeln. Schmelzp.: ca. 250° (unter Zersetzung). Löslich in heissen Alkoholen und Xylol. Die blauviolette Lösung in conc. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von wenig Salpeter fuchsinroth, dann himbeerroth, beim Zufügen von $K_2Cr_2O_7$ hellgelb. Geht beim Erhitzen mit den verschiedenartigsten Lösungsmitteln in das Anhydrid $C_{17}H_{10}N_4$ (s. u.) über. — Aus der dunkelrothen Lösung in Natronlauge scheidet sich das Natriumsalz in violett-rothbraunen Flocken ab, die von Wasser zerlegt werden.

Anhydrid $C_{17}H_{10}N_4 = C_6H_4<\begin{matrix}C.N{:}N\\ N.N{-}\end{matrix}>C_{10}H_6$. *B.* Durch 7-stdg. Kochen von Indazolazo-β-Naphtol (s. o.) mit Amylalkohol oder anderen Lösungmitteln (B., *B.* **32**, 1799). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 249°. Sehr leicht löslich in heissem $CHCl_3$, leicht in siedendem Xylol, ziemlich löslich in heissem Eisessig, schwer in Alkohol, Aceton und Ligroïn. Lösung in conc. Mineralsäuren fuchsinroth.

26. *Derivate der Basen $C_8H_8N_2$ (*S. 1490*).

Xylolazo-Methylindazol $C_{16}H_{16}N_4$ = $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}C{-}N_2.C_6H_3(CH_3)_2\\ N\end{matrix}>NH$. *B.* Neben

Methylindazol und viel Harz beim Eintragen von diazotirtem a-m-Xylidin in kalte Natronlauge (BAMBERGER, v. GOLDBERGER, *A.* **305**, 365). — Gelbe Körnchen aus Eisessig. Sublimirt in feinen Nadeln. Schmelzp.: 228—229°. Mässig löslich in organischen Mitteln. Conc. Schwefelsäure löst mit violetter Farbe.

26a. Derivate des Basen $C_9H_{10}N_2$.

1) *Derivate des Dimethylindazols* $H_3C\cdot C_6H_2(CH_3)\langle{}^{CH}_{N}\rangle NH$. **Benzolazo-Dimethylindazol** $C_{15}H_{14}N_4 = (CH_3)_2C_6H_2\langle{}^{C(N:N.C_6H_5)}_{N}\rangle NH$. *B.* Aus Diazobenzol und Dimethylindazol (BAMBERGER, *A.* **305**, 318). — Goldgelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 206,5° bis 207,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich löslich in Benzol. In conc. Schwefelsäure indigoblau löslich. Ist schwach saurer Natur.

Mesitylenazo-Dimethylindazol $C_{18}H_{20}N_4 = CH_3\cdot C_6H_2(CH_3)\langle{}^{C-N_2\cdot C_6H_2(CH_3)_3}_{N}\rangle NH$. *B.* Durch Einwirkung von Natronlauge auf salzsaures Diazomesitylen (S. 1116), neben Dimethylindazol und anderen Producten (B., *A.* **305**, 316). Aus diazotirtem Mesidin und Dimethylindazol (B.). — Hellorangegelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Schmelzp.: 258°. Sublimirt in Nadeln. Nicht sehr löslich in heissem Alkohol und Eisessig. Conc. Schwefelsäure löst violettblau, auf Zusatz von Nitrat oder Nitrit erfolgt Umschlag in kirschroth. Ist sehr schwach sauer und basisch. Gemässigte Reduction [$(NH_4)_2S$ oder $SnCl_2$] liefert Mesidin und Amino-Dimethylindazol, energische Reduction Dimethylindazol, Mesidin und Ammoniak.

Dimethylindazolazo-β-Naphtol $C_{19}H_{16}ON_4 = (CH_3)_2C_6H_2\langle{}^{C.N_2.C_{10}H_6.OH}_{N.NH}\rangle$. Rothbraune Nädelchen mit metallisch goldgrünem Oberflächenschimmer. Schmelzp.: 261—262°. Schwer löslich in Alkohol. Die indigoblaue Lösung in conc. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Wasser gelbroth, von Salpeter fuchsinroth (BAMBERGER, *B.* **32**, 1796; *A.* **305**, 331).

Anhydrid $C_{19}H_{14}N_4 = H_3C\cdot C_6H_2(CH_3)\langle{}^{C.N:N}_{N.N-C_{10}H_6}\rangle$. *B.* Durch ½-stdg. Kochen von Dimethylindazolazo-β-Naphtol (s. o.) mit Eisessig (B., *B.* **32**, 1801). — Orangegelbe Nädelchen. Schmelzp.: 267°. Leicht löslich in heissem $CHCl_3$, sonst ziemlich schwer löslich. Lösung in conc. Schwefelsäure blauviolett, nach Zusatz von wenig Wasser blaustichig roth. Aus der rothvioletten Lösung in conc. Salzsäure krystallisirt ein schwer lösliches Chlorhydrat, das von siedendem Wasser zerlegt wird.

2) *Derivate des Dimethylbenzimidazols* $H_3C\cdot C_6H_3\langle{}^{N}_{NH}\rangle C.CH_3$. **1,2,5-Trimethylbenzimidazol-7-Azo-β-Naphtylamin** $C_{20}H_{19}N_5$ = Formel I. *B.* Aus diazotirtem 1,2,5-Trimethyl-7-Aminobenzimidazol (S. 800) und β-Naphtylamin (PINNOW, MATCOVICH, *B.* **31**, 2521). — Granatrothe Prismen mit grünem Oberflächenschimmer. Schmelzpunkt: 258—259°.

Formel I: $H_2N.C_{10}H_6.N:N\cdot C_6H(CH_3)\langle{}^{N}_{N(CH_3)}\rangle C.CH_3$ (Azogruppe neben $CH_3.N$)

Formel II: $H_2N.C_{10}H_6.N:N\cdot C_6H(CH_3)\langle{}^{N}_{N(CH_3)}\rangle C.CH_3$ (Azogruppe neben CH_3)

1,2,5-Trimethylbenzimidazol-6-Azo-β-Naphtylamin $C_{20}H_{19}N_5$ = Formel II. *B.* Aus diazotirtem 1,2,5-Trimethyl-6-Aminobenzimidazol (S. 799) und β-Naphtylamin (P., M., *B.* **31**, 2518). — Gelbrothe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 254—257° (unter

Zersetzung). Leicht löslich in Eisessig und heissem Essigester, schwer in Aceton, Aether und kaltem Alkohol.

26b. Derivat des Phtalazins $C_8H_6N_2 = C_6H_4<^{CH:N}_{CH:N}$.

Azo-dimethoxy-N-phenylphtalazon $\left[= N.C_6H(O.CH_3)_2<^{CO.N.C_6H_5}_{CH:N}\right]_2$ s. **Phenylhydrazinderivat** $C_{32}H_{26}O_4N_6$ **der Azoopiansäure**, *S. 1066.*

27. *Derivate des Phenylpyrazols $C_9H_8N_2 = HN<^{N=C.C_6H_5}_{CH:CH}$ (*S. 1490—1491*).

***4-Benzolazo-1,3-Diphenylpyrazolon(5), 4-Phenylhydrazon des 1,3-Diphenyl-4-Ketopyrazolons(5)** $C_{21}H_{16}ON_4 = C_6H_5.N<^{N=C.C_6H_5}_{CO.CH.N:N.C_6H_5}$ (*S. 1490, Z. 22 v. u.*). *B.* {.... (KNORR, KLOTZ, *B.* **20**, 2547}; D.R.P. 42726; *Frdl.* **I**, 212). Bei längerem Erwärmen von Benzolazobenzoylessigester (S. 1058—1059) mit essigsaurem Phenylhydrazin (STIERLIN, *B.* **21**, 2124). Beim Erwärmen von 1,3-Diphenyl-4-Ketopyrazolon(5) (S. 603) und Phenylhydrazin in Eisessig (SACHS, BECHERESCU, *B.* **36**, 1135). — Orangerothe Krystalle aus Eisessig. Schmelzp.: 170° (SA., B.); 169° (ST.). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

4-p-Benzolsulfonsäureazo-1,3-Diphenylpyrazolon(5) $C_{21}H_{16}O_4N_4S = C_6H_5.N<^{N=C.C_6H_5}_{CO.CH.N:N.C_6H_4.SO_3H}$. *B.* Die aus Benzoylacetessigester (Spl. Bd. II, S. 1076) und diazotirter Sulfanilsäure entstehende ölige Azoverbindung wird mit Phenylhydrazin condensirt (BÜLOW, HAILER, *B.* **35**, 929). — Dunkelrothe Prismen. Schmelzp.: 275° (unter Zersetzung).

4-o-Benzoësäureazo-1,3-Diphenylpyrazolon(5) $C_{22}H_{16}O_3N_4 = C_6H_5.N<^{N=C.C_6H_5}_{CO.CH.N:N.C_6H_4.CO_2H}$. *B.* Aus o-Benzoësäureazo-Benzoylessigester (S. 1059) und Phenylhydrazin in eisessigsaurer Lösung (B., H., *B.* **35**, 928). — Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 276°. Schwer löslich in organischen Mitteln und wässerigen Alkalien.

***Rubazonsäure** $C_{16}H_{13}O_2N_5$ (*S. 1490*). *Der Artikel ist hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1162, Z. 13 v. o. und Berichtigungen dazu im Spl. Bd. IV, S. 814.*

Biphenyl-azo-Benzoylessigester-azo-1,3-Diphenylpyrazolon(5) $C_{38}H_{30}O_4N_6 =$ $C_6H_5.C \quad C:N.NH.C_6H_4.C_6H_4.NH.N:C(CO.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$ / $N.N(C_6H_5).CO$ s. *S. 946, Z. 1—6 v. o.*

28a. Derivate der Basen $C_{10}H_{10}N_2$.

4-Benzolazo-1-Phenyl-3-Benzylpyrazolon(5) $C_{22}H_{18}ON_4 = C_6H_5.N<^{N=C.CH_2.C_6H_5}_{CO.CH.N:N.C_6H_5}$. *B.* Durch Behandeln des rohen Condensationsproducts aus Phenacetylacetessigester und Diazobenzol mit Phenylhydrazin in eisessigsaurer Lösung (BÜLOW, HAILER, *B.* **35**, 931). — Gelbrothe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 147°. Ziemlich löslich in Aether, Benzol und Chloroform, schwer in Eisessig.

4-p-Nitrobenzolazo-3(5)-Methyl-5(3)-Phenylpyrazol $C_{16}H_{13}O_2N_5 = NH<^{N \quad C.CH_3}_{C(C_6H_5):C.N:N.C_6H_4.NO_2}$ oder $NH<^{N \quad C.C_6H_5}_{C(CH_3):C.N:N.C_6H_4.NO_2}$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von p-Nitrobenzolazo-Benzoylaceton (S. 1074) mit Semicarbazidsulfat in verdünntem Alkohol (BÜLOW, *B.* **32**, 2646). — Orangerothe Kryställchen. Schmelzp.: 241°. Unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in heisser verdünnter Natronlauge.

4-Benzolazo-3(5)-Methyl-1,5(1,3)-Diphenylpyrazol $C_{22}H_{18}N_4 = C_6H_5.N<^{N \quad C.CH_3}_{C(C_6H_5):C.N:N.C_6H_5}$ oder $C_6H_5.N<^{N \quad C.C_6H_5}_{C(CH_3):C.N:N.C_6H_5}$. *B.* Bei der Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin auf Methylphenyltriketon in der Hitze (SACHS, RÖHMER, *B.* **35**, 3317). — Gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 136,5°. Ziemlich leicht löslich in organischen Mitteln, auch in Ligroïn und Petroleumäther.

4-p-Nitrobenzolazo-3(5)-Methyl-1,5(1,3)-Diphenylpyrazol $C_{22}H_{17}O_2N_5$ = $C_6H_5.N<\begin{matrix}N=\!=C.CH_3\\C(C_6H_5):C.N:N.C_6H_4.NO_2\end{matrix}$ oder $C_6H_5.N<\begin{matrix}N=\!=C.C_6H_5\\C(CH_3):C.N:N.C_6H_4.NO_2\end{matrix}$. *B.* Neben geringen Mengen der isomeren, in Essigsäure schwer löslichen Verbindung (s. u.), durch Kochen von p-Nitrobenzolazo-Benzoylaceton (S. 1074) mit Phenylhydrazin in Eisessig (BÜLOW, *B.* **32**, 2645). — Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 166—167°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in aromatischen Kohlenwasserstoffen.

4-p-Nitrobenzolazo-5(3)-Methyl-1,3(1,5)-Diphenylpyrazol $C_{22}H_{17}O_2N_5$ = $C_6H_5.N<\begin{matrix}N=\!=C.C_6H_5\\C(CH_3):C.N:N.C_6H_4.NO_2\end{matrix}$ oder $C_6H_5.N<\begin{matrix}N=\!=C.CH_3\\C(C_6H_5):C.N:N.C_6H_4.NO_2\end{matrix}$. *B.* Neben der isomeren, in Essigsäure leichter löslichen Verbindung (s. o.), durch Kochen von p-Nitrobenzolazo-Benzoylaceton (S. 1074) mit Phenylhydrazin in Eisessig (B., *B.* **32**, 2645). — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 211—212°. Sehr leicht löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen, ziemlich schwer in Alkohol.

4-p-Nitrobenzolazo-1-p-Nitrophenyl-3(5)-Methyl-5(3)-Phenylpyrazol $C_{22}H_{16}O_4N_6$ = $O_2N.C_6H_4.N_2C_3(CH_3)(C_6H_5).N:N.C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch 60—80 stdg. Kochen von p-Nitrobenzolazo-Benzoylaceton (S. 1074) mit 15%iger Salzsäure (B., *B.* **32**, 2649). — Braune Schüppchen (aus viel Alkohol). Schmelzp.: 221—222°. Ziemlich löslich in siedendem Eisessig und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

29. *Derivate des Phenylbenzimidazols $C_{13}H_{10}N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}>C.C_6H_5$ (*S. 1491*).

Ueber Azoderivate des Phenylbenzimidazols vgl. auch MUTTELET, *A. ch.* [7] **14**, 433.

5-p-Dimethylaminobenzolazo-2-Phenyl-Benzimidazol, Phenylbenzimidazolazodimethylanilin $C_{21}H_{19}N_5$ = $(CH_3)_2N.C_6H_4.N:N\cdot C_6H_3<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C.C_6H_5$. *B.* Aus diazotirtem 2-Phenyl-5 (bezw. 6)-Amino-Benzimidazol (S. 838) und Dimethylanilin (PINNOW, WISKOTT, *B.* **32**, 904). — Gelbes krystallinisches Pulver aus Amylalkohol. Schmelzpunkt: 268°.

Diaminobenzol-azo-phenyl-Benzimidazol $C_{19}H_{16}N_6$ = $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C\cdot C_6H_4-N:N\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot NH_2$. *B.* 2-m-Aminophenylbenzimidazol (S. 840) wird diazotirt und mit m-Phenylendiamin gekuppelt (P., W., *B.* **32**, 907).

1-Diaminobenzolazobenzyl-2-Diaminobenzolazophenyl-Benzimidazol $C_{32}H_{28}N_{10}$ = $C_6H_4<\begin{matrix}N(CH_2.C_6H_4.N:N.C_6H_3(NH_2).NH_2)\\N\end{matrix}>C\cdot C_6H_4-N:N\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot NH_2$. *B.* Diaminobenzaldehydin (S. 840) wird diazotirt und mit m-Phenylendiamin gekuppelt (P., W., *B.* **32**, 907). — Zersetzt sich oberhalb 240°, ohne zu schmelzen.

Benzaldehydinazophenol $C_{26}H_{20}ON_4$ = $OH.C_6H_4.N:N.C_6H_3<\begin{matrix}N.CH_2.C_6H_5\\N\end{matrix}>C.C_6H_5$. *B.* Aus diazotirtem Aminobenzaldehydin (S. 838) und Phenol (PINNOW, WISKOTT, *B.* **32**, 903). — Gelbes krystallinisches Pulver aus Eisessig. Schmelzp.: 273°.

2-β-Naphtol-o-azo-phenyl-Benzimidazol $C_{23}H_{16}ON_4$ = $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C\cdot C_6H_4(N:N.C_{10}H_6.OH)$. *B.* Aus diazotirtem 2-o-Aminophenylbenzimidazol (S. 839) und β-Naphtol (MIKLASZEWSKI, v. NIEMENTOWSKI, *B.* **34**, 2963). — Ziegelrothe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 272°. Löslich in organischen Mitteln und in Alkalien mit orangerother Farbe.

2-β-Naphtol-m-azo-phenyl-Benzimidazol $C_{23}H_{16}ON_4$ = $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C\cdot C_6H_4(N:N\,C_{10}H_6.OH)$. Scharlachroth. Erweicht bei 154°, schmilzt bei 156—157°. Sehr wenig löslich. Löst sich in Alkalien mit rother Farbe (M., v. N., *B.* **34**, 2964).

2-β-Naphtol-p-azo-phenyl-Benzimidazol $C_{23}H_{16}ON_4$ = $C_6H_4<{NH \atop N}>C\cdot\langle\quad\rangle\cdot N:N.C_{10}H_6.OH$. Rothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 297° bis 298°. Schwer löslich in organischen Mitteln, löslich in Alkalien mit weichselrother Farbe (M., v. N., *B.* **34**, 2964).

1-Naphtolazobenzyl-2-Naphtolazophenyl-5 oder 6-Naphtolazo-Benzimidazol $C_{40}H_{34}O_2N_8$ = $HO.C_{10}H_6.N:N.C_6H_3<{N.CH_2.C_6H_4.N:N.C_{10}H_6.OH \atop N}>C.C_6H_4.N:N.C_{10}H_6.OH$. *B.* Triaminobenzaldehydin (S. 957) wird diazotirt und mit einer alkoholischen Lösung von 3 Mol.-Gew. Naphtol zusammengebracht (Pinnow, Wiskott, *B.* **32**, 910).

30a. Derivat des 3,5-Diphenylpyrazols $C_{15}H_{12}N_2$.

4-Benzolazo-1,3,5-Triphenylpyrazol $C_6H_5.N_2.C<{C(C_6H_5):N \atop C(C_6H_5).N.C_6H_5}$ s. *Hptw. Bd. IV, S. 1480, Z. 24 v. u.*

30b. Derivat des Phenylbenzylpyrazols $C_{16}H_{14}N_2$.

4-Benzolazo-1,3(5)-Diphenyl-5(3)-Benzylpyrazol $C_{22}H_{18}N_4$ = $C_6H_5.CH_2.C:C(N_2.C_6H_5).C.C_6H_5$ / $N(C_6H_5)$——N bezw. $C_6H_5.CH_2.C.C(N_2.C_6H_5):C.C_6H_5$ / N——$N.C_6H_5$. *B.* Aus Benzolazo-Phenacetylacetophenon (S. 1075) und Phenylhydrazin durch Kochen in alkoholischer Lösung (Bülow, Grotowsky, *B.* **34**, 1486). — Orangerothe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Schmelzp.: 150°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Destillirt unzersetzt. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

30c. Derivat des 2,4-Diphenylpyrimidins $C_{16}H_{12}N_2$.

5-Benzolazo-2,4-Diphenyl-6-Oxypyrimidin $C_{22}H_{16}ON_4$ = $C_6H_5.N:N.C<{C(C_6H_5):N \atop C(OH)-N}>C.C_6H_5$. *B.* Aus Benzolazobenzoylessigester (S. 1058—1059) in Alkohol und Benzenylamidin-Hydrochlorid (Hptw. Bd. IV, S. 839) in Wasser bei Gegenwart von Natronlauge (Bülow, Hailer, *B.* **35**, 924). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 138—139°. Löslich in organischen Mitteln, unlöslich in Wasser. Löslich in Kalilauge mit gelber Farbe.

30d. Derivat des Dichinolyls $C_{18}H_{12}N_2$.

(6)p-Azodichinolyl $C_{18}H_{10}N_4$ = ${N.C_9H_5N \atop N.C_9H_5N}$. *B.* Aus Azoxydichinolyl (S. 1005) durch Destillation mit Eisenpulver im Wasserstoffstrome (Knüppel, *A.* **310**, 86). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). Schmilzt noch nicht bei 280°. Löslich in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure.

30e. Derivat des 3-Methyl-3-Aminopyrazolins $C_4H_9N_3$ = ${CH_3.C(NH_2).NH \atop CH\quad CH}>NH$.

1-Phenyl-3-Methyl-3-Diäthylamino-4-Benzolazo-5-Aethoxypyrazolin $C_{22}H_{29}ON_5$ = ${CH_3.C[N(C_2H_5)_2].NH \atop C_6H_5.N:N.C\quad C(O.C_2H_5)}>N.C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid auf 1 Mol.-Gew. Diäthylaminocrotonsäureester (Hptw. Bd. I, S. 1207) in Gegenwart von Natriumacetat (Prager, *B.* **34**, 3600; **36**, 1451). — Rhombisch geformte gelbe Platten (aus Benzol + Petroleumäther). Schmelzp.: 135—136°. Schwer löslich in Mineralsäuren, löslich in 50%iger Essigsäure. Zerfällt bei stundenlangem Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure in Phenylhydrazin und 1-Phenyl-3-Methyl-3-Diäthylamino-4,5-Diketopyrazolidin (S. 742). Bei der Reduction mit Zn + HCl entsteht 1 Mol.-Gew. Anilin und 1-Phenyl-3-Methyl-3-Diäthylamino-4,5-Diketopyrazolidin. — $C_{22}H_{29}ON_5.HCl$. Schmelzp.: 176—177°. Unlöslich in Wasser, löslich in verdünnter Essigsäure. — Sulfat. Orangefarbene Krystalle. Zersetzt sich gegen 110°.

32. *Benzolazo-Methylphenylosotriazol $C_{15}H_{13}N_5$ = $\begin{matrix} CH_3.C & \text{———} & C.N:N.C_6H_5 \\ \ddot{} & & \ddot{} \\ & N.N(C_6H_5).N & \end{matrix}$

(*S. 1491*). *B.* Beim Kochen von Formazylmethylketon-Phenylhydrazon (Hptw. Bd. IV, S. 1229) mit Eisessig oder von Formazylmethylketon (S. 894) mit Phenylhydrazin und Eisessig (Bamberger, Lorenzen, *B.* **25**, 3548); B., de Gruyter, *J. pr.* [2] **64**, 227). — Goldgelbe Prismen. Schmelzp.: 122°. Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich löslich in Ligroïn, leicht in Aether, Chloroform und heissem Alkohol. Conc. Schwefelsäure löst dunkelorangeroth.

35. *Derivate der Basen $C_7H_7N_3$ (*S. 1492*).

Toluolazo-Diazotoluolimide $C_{14}H_{13}N_5 = C_7H_7.N_2.C_7H_6.N_3$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1532, Z. 18 u. 33 v. o.*

35a. Xylolazo-Diazoxylolimid $(CH_3)_2C_6H_3.N:N.C_6H_2(CH_3)_2.N_3$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1533, Z. 18 v. u.*

35b. Pseudocumolazo-Diazopseudocumolimid $(CH_3)_3C_6H_2.N:N.C_6H(CH_3)_3.N_3$ *siehe Hptw. Bd. IV, S. 1534, Z. 4 v. o.*

35c. Benzolazo-Aethenyltriaminonaphtalin $C_{18}H_{15}N_5$ =

$C_6H_5.N:N.C_{10}H_4(NH_2)<^{NH}_{N}>C.CH_3$. *B.* Aus Aethenyltriaminonaphtalin (S. 827—828) und Benzoldiazoniumchloridlösung bei Gegenwart von Natriumacetat (Meldola, Eynon, *Soc.* **77**, 1166).

a) (Derivat der Base von Marckfeldt). Rothe Nadeln aus Alkohol mit 1 Mol. H_2O oder wasserfrei aus Toluol. Schmelzp.: 220—221°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Toluol. Das Krystallwasser entweicht leicht.

b) (Derivat der Base von Meldola, Streatfield). Violette, bronceglänzende Schuppen (aus Amylalkohol oder Anilin + Toluol) mit 1 Mol. H_2O. Schmelzp.: 257—260°. Fast unlöslich in siedendem Alkohol. Das Wasser entweicht nicht ohne Zersetzung. — $C_{18}H_{15}N_5.HCl.H_2O$.

Acetylderivate $C_{20}H_{17}ON_5 = C_6H_5.N:N.C_{10}H_4(NH.C_2H_3O)<^{NH}_{N}>C.CH_3$. *B.* Aus der Azoverbindung mit Essigsäureanhydrid bei 100° (1 Stunde) (M., E., *Soc.* **77**, 1167).

a) Orangefarbige längliche Tafeln aus Alkohol mit 1 Mol. Alkohol. Der Alkohol entweicht bei 150°. Schmelzp.: 253—254° (unter Zersetzung).

b) Braune Schuppen aus Alkohol mit 1 Mol. Alkohol. Zersetzt sich bei 252°. Der Alkohol entweicht bei 150° nicht völlig. Viel weniger löslich als die isomere Verbindung.

37. *Derivate der Basen CH_4N_4 (*S. 1492—1493*).

***Benzolazoformazan** $C_{19}H_{16}N_6 = C_6H_5.N:N.C(:N.NH.C_6H_5).N:N.C_6H_5$ (*S. 1492*). *B.* Bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Aethanazobenzol (S. 1018) in Gegenwart von NaOH (Bamberger, Pemsel, *B.* **36**, 55). Bei Einwirkung von Benzoldiazoniumacetat auf die wässerige Lösung des Natriumsalzes vom Phenylhydrazon des Glyoxylsäurenitrils (S. 458) (Bertini, *G.* **31** I, 588). Aus Acetessigsäure und 3 Mol. ätzalkalischem Diazobenzol (Ba., Wheelwright, *J. pr.* [2] **65**, 138). — *Darst.* Formazylcarbonsäure (S. 893) (4 g) wird in kalter verdünnter Kalilauge gelöst und zu einer kalten alkalischen Diazotatlösung (aus 1,36 g Anilin) gerührt (Ba., Wh.). Benzoldiazoniumchlorid (aus 9,3 g Anilin) wird zu einer eiskalten Lösung von 40 g KOH in 400 g Wasser gegeben und mit 4,4 g Acetaldehyd versetzt; das ausgeschiedene Harz wird partiell mit siedendem Alkohol extrahirt (Ba., Müller, *J. pr.* [2] **64**, 199). — H_2SO_4 löst mit grünblauer Farbe. — *$Ag.C_{19}H_{15}N_6$. Verpufft in der Hitze.

38 und 40. *Derivate der Basen CH_2N_4 (*S. 1493—1494*).

Benzolazodiphenyltetrazoliumchlorid *s. Hptw. Bd. IV, S. 1492, Z. 9 v. u.*

41a. Derivate des Purins $C_5H_4N_4$.

Biskaffeïnazo-Nitroäthan $C_{18}H_{21}O_6N_{13} = (C_8H_9N_4O_2.N:N.)_2C(NO_2).CH_3$. *B.* Aus Diazokaffeïnlösung (vgl. Spl. Bd. I, S. 706) und einer wässerigen Lösung von Nitroäthankalium (Gomberg, *Am.* **23**, 68). — Dunkelblaue Krystalle aus Chloroform. Schmelzp.: 218—219°.

Biskaffeïnazo-Nitropropan $C_{19}H_{23}O_6N_{13} = (C_8H_9N_4O_2.N_2)_2C(NO_2).C_2H_5$. *B.* Aus Diazokaffeïn (vgl. Spl. Bd. I, S. 706) und Nitropropan (G., *Am.* **23**, 69). — Dunkelblaue Krystalle (aus Chloroform und etwas Aether). Schmelzp.: 237—238°.

Biskaffeïnazo-Valeriansäure $C_{21}H_{26}O_6N_{12}$ = $(C_8H_9N_4O_2.N:N.)_2C(C_3H_7).CO_2H$. *B.* Aus Diazokaffeïn (vgl. Spl. Bd. I, S. 706) und propylacetessigsaurem Kalium (G., *Am.* **23**, 65). — Dunkelbraunes krystallinisches Pulver mit bläulichem Schimmer.

Biskaffeïnazo-Acetessigsäure $C_{20}H_{22}O_7N_{12}$ = $(C_8H_9N_4O_2.N:N.)_2C(CO.CH_3).CO_2H$. *B.* 6,5 g Acetessigester werden in 100 ccm verdünnter Kalilauge (3 g KOH) gelöst und 24 Stunden stehen gelassen; dann wird Diazokaffeïnlösung aus 10,6 g 8-Aminokaffeïn und 100 g Natriumacetat in 300 ccm Wasser zu der kalten angesäuerten Lösung zugesetzt (G., *Am.* **23**. 64). — Dunkelblaue Krystalle (aus Eisessig mit wenig Alkohol). Etwas löslich in Wasser. Die Lösung ist in der Hitze blau, in der Kälte rothviolett.

p-Kaffeïnazo-Dimethylanilin $C_{16}H_{19}O_2N_7$ = $C_8H_9N_4O_2.N:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Die Lösung von salzsaurem Diazokaffeïn (vgl. Spl. Bd. I, S. 706) wird mit einer kalten Lösung der berechneten Menge Dimethylanilin und Natriumacetat versetzt (Gomberg, *Am.* **23**, 60). — Dunkelrothe Nadeln mit grünlichem Schimmer aus Chloroform; stahlblaue Nadeln aus Chloroform-Toluol. Giebt durch Reduction 8-Aminokaffeïn und p-Aminodimethylanilin.

4-Kaffeïnazo-1,3-Diaminobenzol $C_{14}H_{16}O_2N_8$ = $C_8H_9N_4O_2.N:N.C_6H_3.(NH_2)_2$. *B.* Aus salzsaurem Diazokaffeïn (vgl. Spl. Bd. I, S. 706) und m-Phenylendiamin (G., *Am.* **23**, 62). — Dunkle Krystalle aus Eisessig. Schmilzt nicht bis 285°.

p-Kaffeïnazo-Phenol $C_{14}H_{14}O_3N_6$ = $C_8H_9N_4O_2.N:N.C_6H_4.OH$. *B.* Die Lösung von salzsaurem Diazokaffeïn (vgl. Spl. Bd. I, S. 706) wird mit einer wässerigen Phenollösung versetzt (G., *Am.* **23**, 59). — Rothe Nadeln (aus viel Eisessig). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer in heissem Wasser und Alkohol.

Kaffeïnazo-β-Naphtol $C_{18}H_{16}O_3N_6$ = $C_8H_9N_4O_2.N:N.C_{10}H_6.OH$. *B.* 5 g 8-Aminokaffeïn werden diazotirt und die berechnete Menge β-Naphtol in 500 ccm 4%iger Kalilauge zugefügt (G., *Am.* **23**, 63). — Ponceaurothe Nadeln aus Eisessig. Unlöslich in Wasser.

Biskaffeïnazo-Hydrozimmtsäure $C_{25}H_{26}O_6N_{12}$ = $(C_8H_9N_4O_2.N:N.)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_7H_7}{CO_2H}$. *B.* Analog der Biskaffeïnazo-Valeriansäure (s. o.) (G., *Am.* **23**, 67). — Schwarzes krystallinisches Pulver.

42. *Derivate der Basen $C_6H_6N_4$ (*S. 1494*).

p-Benzolsulfonsäureazo-Methylaziminoaminobenzol $C_{13}H_{12}O_3N_6S$ =

$$\underset{(3\ od.\ 5)}{HO_3S.C_6H_4.N:N}\ \underset{(4)\,NH_2}{>}C_6H_2<\overset{(2)}{N}\!\!-\!\!\underset{(1)}{N(CH_3)}>N.$$

B. Aus Methylazimino-4-Aminobenzol und Diazobenzolsulfonsäure (S. 1117) (Pinnow, Koch, *B.* **30**, 2858). — $Ca(C_{13}H_{11}O_3N_6S)_2$. Orangefarbene Nadeln aus Wasser, die bei 301° noch nicht schmelzen.

42a. Benzolazo-Methylazimino-m-toluidin $C_6H_5.N:N.C_6H(NH_2)(CH_3)N_3.CH_3$ *s. S. 935.*

44. Derivat des Dibenzyltetrazins $C_{16}H_{14}N_4 = C_6H_5.CH_2.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot N}{N:N}>C.CH_2.C_6H_5$.

Dibenzyltetrazin-Disazo-β-naphtol $C_{36}H_{26}O_2N_8$ =

$HO.C_{10}H_6.N:N.C_6H_4.CH_2.C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot N}{N:N}>C.CH_2.C_6H_4.N:N.C_{10}H_6.OH$. *B.* Aus diazotirtem Bis-p-aminobenzyl-Dihydrotetrazin (S. 993) und alkalischer β-Naphtollösung (Junghahn, Bunimowicz, *B.* **35**, 3939). — Zersetzt sich bei ca. 200°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

X. *Hydrazoderivate (*S. 1494—1509*).

Hydrazokörper R.NH.NH.R zerfallen beim *Erhitzen mit Alkohol* auf 120—130° in die entsprechenden Azokörper R.N:N.R und Amine R.NH₂ (Biehringer, Busch, *B.* **36**, 339).

Nitrohydrazoverbindungen geben nur dann Blaufärbung mit Alkalien (Bildung blaugefärbter Metallsalze), wenn mindestens eine p- und keine m-Stellung durch die Nitrogruppe besetzt ist (Werner, Stiasny, *B.* **32**, 3266).

Trägt man in eine alkoholische Lösung von überschüssiger Benzolsulfinsäure Diazocyanide, Diazocarbamide, Diazoiminoäther, Diazoiminocyanide oder Diazosulfone ein, so bilden sich farblose Additionsproducte: Phenylsulfonylhydrazoverbindungen $R.N_2.X + C_6H_5.SO_2H = R.NH.N(SO_2.C_6H_5).X$. Derselben Reaction ist fähig das Azobenzol, schwieriger Diazoaminobenzol, nicht die Diazotate, die Diazosulfonate und die Diazoäther.

Die Additionsproducte sind in Wasser unlöslich, in den meisten organischen Lösungsmitteln ausser Aceton und Essigester schwer löslich; sie sind gegen Säuren sehr beständig und werden durch Alkalien in die Componenten gespalten. Aus Stereoisomeren entstehen die gleichen Additionsproducte (Hantzsch, Glogauer, *B.* **30**, 2548).

S. 1495, Z. 8—9 v. o. statt: „nebenbei entstehen auch Derivate des o- und p-Phenylendiamins" lies: „nebenbei bezw. ausschliesslich können Derivate des o- und p-Phenylendiamins entstehen"

S. 1495, Z. 19 v. o. hinter: „ausserdem" schalte ein: „zuweilen".

A. *Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (*S. 1495—1503*).

I. *Hydrazobenzol $C_{12}H_{12}N_2 = C_6H_5.NH.NH.C_6H_5$ (*S. 1495—1502*). *B.* Durch Reduction von Nitrobenzol in alkalischer Lösung mit fein vertheiltem Blei (Wohl, D.R.P. 81129; *Frdl.* **IV**, 43). Durch elektrolytische Reduction von Nitrobenzol in wässerig-alkalischer Suspension bei Gegenwart von Bleiverbindungen (Bayer & Co., D.R.P. 121899; *C.* **1901** II, 153; vgl. auch: Straub, D.R.P. 79731; *Frdl.* **IV**, 63). Aus Azobenzol oder aus Nitrobenzol durch Eisen und Natronlauge (Chem. Fabr. Weiler-Ter-Meer: D.R.P. 138496; *Frdl.* **VI**, 1290). Aus dem Condensationsproduct $C_{16}H_{18}N_2$, welches aus Isobutyraldol und Anilin entsteht, durch Oxydation mit Luft (neben Isobutyraldehyd) (Friedjung, Mossler, *M.* **22**, 463, 465).

S. 1495, Z. 18 v. u. hinter: „alkoholische" schalte ein: „alkalische".

Schmelzp.: 126—127° (Rassow, Lummerzheim, *J. pr.* [2] **64**, 138). Hydrazobenzol liefert beim Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 120—130° Anilin und Azobenzol (Biehringer, Busch, *B.* **36**, 339). Wird in siedender alkoholischer Lösung durch Luft nur sehr langsam zu Azobenzol oxydirt, rasch dagegen in Gegenwart von etwas Alkali (Manchot, *C.* **1900** I, 132; Bistrzycki, *B.* **33**, 476): dabei wird auf je 1 Mol. Hydrazobenzol 1 Mol. Sauerstoff verbraucht, und es entsteht zugleich 1 Mol. H_2O_2 (M., Herzog, *A.* **316**, 331). Bei der Einwirkung auf Nitrosobenzol in heisser, conc. alkoholischer Lösung entsteht Azobenzol und Phenylhydroxylamin (Bamberger, *B.* **33**, 3508). Hydrazobenzol wird durch Essigsäure bei kurzem Kochen in Benzidin umgelagert; bei Gegenwart von Benzaldehyd erhält man Dibenzylidenbenzidin (Rassow, Rülke, *J. pr.* [2] **65**, 97); beim Kochen mit der zehnfachen Menge Eisessig wird Diacetylbenzidin gebildet (Sachs, Whittaker, *B.* **35**, 1435). Durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid in Gegenwart von Alkohol bei 120° entstehen Azobenzol und Benzanilid (Freundler, *C. r.* **134**, 1510). Benzoylchlorid in Gegenwart von Alkali oder Pyridin giebt Benzoylderivate des Hydrazobenzols (S. 1089) (F., *C. r.* **136**, 1554; Bie., Bu., *B.* **36**, 138, 139; Ra., *J. pr.* [2] **64**, 135). Hydrazobenzol liefert mit Aldehyden der Fettreihe farblose Verbindungen, die theils als Derivate des 1,2,4,5-Tetraphenyl-Hexahydro-1,2,4,5-tetrazins, theils des 1,2-Diphenylhydrazimethylens aufzufassen sind; mit Formaldehyd erhält man ferner Methylenbishydrazobenzol (s. u.) Ra., *J. pr.* [2] **64**, 131). Ueber Farbstoffe aus Hydrazobenzol und Nitrosophenolen bezw. Nitrosoverbindungen tertiärer Basen vgl.: Homolka, D.R.P. 40369; *Frdl.* **I**, 561.

Methylenbishydrazobenzol $C_{25}H_{24}N_4 = CH_2[N(C_6H_5).NH\,C_6H_5]_2$. *B.* Aus Hydrazobenzol und Formaldehydlösung in 90%igem Alkohol bei Zimmertemperatur unter andauerndem Schütteln; Ausbeute: 70—80% (Rassow, Lummerzheim, *J. pr.* [2] **64**, 146). — Weisse rhomboëdrische Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 145—146°. Leicht löslich in kaltem Aether und Benzol, ziemlich löslich in heissem Alkohol. Wird durch Säuren leicht aufgespalten. Liefert mit Formaldehyd in siedendem Alkohol 1,2,4,5-Tetraphenylhexahydrotetrazin (s. u.). Giebt eine sehr unbeständige Nitrosoverbindung. Durch Thioessigsäure entsteht Monoacetylhydrazobenzol (S. 1089).

***1,2,4,5-Tetraphenyl-Hexahydro-1,2,4,5-tetrazin** $C_{26}H_{24}N_4$ =

$$CH_2\begin{matrix} C_6H_5.N.N.C_6H_5 \\ < \quad > \\ C_6H_5.N.N.C_6H_5 \end{matrix}CH_2$$

(*S. 1496, Z. 4 v. o.*). *Darst.* Aus Hydrazobenzol und Formaldehydlösung in heissem Alkohol (R., L., *J. pr.* [2] **64**, 138). — Farblose rhombische Blättchen (aus Alkohol oder Benzol). Schmelzp.: 198—199°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich löslich in heissem Alkohol, sehr leicht in Aether und Petroleumäther. Gegen Alkalien ziemlich beständig. Wird von Eisessig in der Wärme, von Mineralsäuren in der Kälte sehr leicht aufgespalten. Salpetersäure liefert bei —10° Azobenzol, kalte Schwefelsäure liefert Benzidin.

3-Methyl-1,2-Diphenylhydrazimethylen $C_{14}H_{14}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5.N \\ C_6H_5.N \end{matrix}>CH.CH_3$. *B.* Aus Hydrazobenzol und Acetaldehyd unter Wärmeentwickelung (R., L., *J. pr.* [2] **64**, 155).

Inhaltsverzeichniss der dreiundsechzigsten Lieferung,

entsprechend Bd. IV, S. 1388—1496 des Hauptwerkes.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

ERGÄNZUNGSBÄNDE

ZUR DRITTEN AUFLAGE DES

HANDBUCHS

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

F. BEILSTEIN.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT,

REDIGIRT VON

PAUL JACOBSON.

VIERUNDSECHZIGSTE LIEFERUNG

(ERGÄNZUNGSBAND **IV**, LIEFERUNG 18).

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

COMMISSIONSVERLAG VON LEOPOLD VOSS IN HAMBURG.

1906.

Verzeichniss der vorkommenden Abkürzungen.

1. Abkürzungen der Litteratur-Quellen.

A. = LIEBIG's Annalen der Chemie.
A. ch. = Annales de chimie et de physique.
Am. = American chemical Journal.
Am. Soc. = Journal of the american chem. Society.
A. Pth. = Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie.
Ar. = Archiv der Pharmacie.
B. = Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
B. Ph. P. = Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie.
Bl. = Bulletin de la société chimique de Paris.
C. = Chemisches Centralblatt.
C. r. = Comptes rendus de l'Académie des sciences.
Ch. I. = Chemische Industrie.
Ch. Z. = Chemiker Zeitung.
Chem. N. = Chemical News.
D. = DINGLER's polytechnisches Journal.
D.R.P. = Patentschrift des Deutschen Reiches.
El. Ch. Z. = Elektrochemische Zeitschrift.
Fr. = (FRESENIUS') Zeitschrift für analytische Chemie.
Frdl. = FRIEDLAENDER'S Fortschritte der Theerfarbenfabrikation (Berlin, Springer).

G. = Gazzetta chimica italia[...]
H. = (HOPPE-SEYLER's) Ze[...] physiologische Chemie. [...]
J. = Jahresbericht der Che[...]
J. pr. = Journal für praktische [...]
J. Th. = Jahresbericht der Thie[...]
L. V. St. = Landwirthschaftliche V[...] stationen.
M. = Monatshefte für Chemie[...]
P. C. H. = Pharmaceutische Centr[...]
P. Ch. S. = Proceedings of the che[...]
Ph. Ch. = Zeitschrift für physikal[...]
R. = Recueil des travaux [...] Pays-Bas.
R. A. L. = Atti della reale Accade[...] (Rendiconti).
Soc. = Journal of the chemi[...] London.
W. = WIEDEMANN's Annalen [...]
Z. = Zeitschrift für Chemie. [...]
Z. a. Ch. = Zeitschrift für anorgani[...]
Z. Ang. = Zeitschrift für angewan[...]
Z. B. = Zeitschrift für Biologie. [...]
Z. El. Ch. = Zeitschrift für Elektro[...]
Z. Kr. = Zeitschrift für Krystall[...]
Ж. = Journal der russischen [...] Gesellschaft.

2. Fernere Abkürzungen.

a. = unsymmetrisch.
B. = Bildung.
conc. = concentrirt.
corr. = corrigirt.
D. = Dichte.
D^{16} = Dichte bei 16°.
D^{16}_{4} = Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser v. 4°.
Darst. = Darstellung.
Hptw. = Hauptwerk (3. Aufl. v. BEILSTEIN's Handb. der organ. Chemie).
i. D. = im Dampf.

K = Elektrolytische Dissociationsconstante.
Kp = Siedepunkt.
Kp_{740} = Siedepunkt unter einem Drucke von 740 mm.
n (in Verbindung mit Namen) = normal.
n (in Verbindung mit Zahlen) = Brechungscoëfficient.
% = Procent.
%*ig* = procentig.

rac. = racemi[...]
s. = symme[...]
s. o. = siehe [...]
s. u. = siehe [...]
Schmelzp. = Schmel[...]
Spl. = Supple[...] zungsb[...]
V. = Vorko[...]
v. = benach[...]
verd. = verdün[...]
m = meta.
o = ortho.
p = para.

Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk

(BEILSTEIN's Handbuch der organischen Chemie. III. Auflage.)

1. Ein „*Stern*" * vor dem Namen der Verbindung (im Ergänzungsband) [...] die Verbindung schon im Hauptwerk an der entsprechenden Stelle beschrieben ist.

2. Die in *Klammern gesetzten, cursiv gedruckten Zahlen* hinter den mit * [...] Verbindungen im Ergänzungsbande geben die Seite an, auf welcher die gleiche V[...] entsprechenden Bande des Hauptwerks zu finden ist.

3. Findet man im Texte eine *geschweifte Klammer:* {..}, so bedeutet die[...] die Klammer sich unmittelbar anschliessenden Angaben nur Ergänzungen zu den[...] des Hauptwerkes sind, welche durch die innerhalb der Klammer aufgeführten [...] zeichnet sind.

4. In den *Seitenüberschriften* findet man in fetter Cursivschrift innerhal[b] Klammern diejenigen Seiten des Hauptwerkes angegeben, zu welchen die auf de[...] Seite des Ergänzungsbandes befindlichen Ergänzungen gehören.

5. *Berichtigungen zum Hauptwerk* sind in Cursiv-Schrift gesetzt.

— Farblose mikrokrystallinische Masse. Schmelzp.: 150—151°. Sehr leicht löslich in kaltem Aether und Benzol, leicht in heissem Alkohol. Oxydirt sich in Lösungen und in feuchtem Zustand sehr rasch. Wird durch Säuren sehr leicht zersetzt. Geht beim Kochen mit Alkohol und Acetaldehyd in Aethoxypropyl-Diphenylhydrazimethylen (s. u.) über.

3-α-Oxypropyl-1,2-Diphenylhydrazimethylen $C_{16}H_{18}ON_2 = CH_3.CH(OH).CH_2.CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N.C_6H_5}{N.C_6H_5}$. *B.* Aus Hydrazobenzol und Acetaldehyd in Petroleumäther (R., L., *J. pr.* [2] **64**, 161). — Weisse Nadeln (aus Aceton durch Wasser). Schmelzp.: 116—117°.

3-α-Methoxypropyl-1,2-Diphenylhydrazimethylen $C_{17}H_{20}ON_2 = CH_3.CH(O.CH_3).CH_2.CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N.C_6H_5}{N.C_6H_5}$. *B.* Aus Hydrazobenzol und 3 Mol. Acetaldehyd in Holzgeist (R., L., *J. pr.* [2] **64**, 163). — Weisse Nadeln aus Holzgeist. Schmelzp.: 81—82°. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, leicht in heissem Alkohol. Wird durch Säuren leicht zersetzt.

3-α-Aethoxypropyl-1,2-Diphenylhydrazimethylen $C_{18}H_{22}ON_2 = CH_3.CH(O.C_2H_5).CH_2.CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N.C_6H_5}{N.C_6H_5}$. *B.* Aus Hydrazobenzol, in Alkohol (von 90%) fein vertheilt, und 3 Mol. Acetaldehyd beim Schütteln (R., L., *J. pr.* [2] **64**, 157). — Weisse rhombische Krystalle (aus Alkohol durch Wasser). Schmelzp.: 67—68°. Sehr leicht löslich in kaltem Aether, Benzol und Chloroform, leicht in heissem Alkohol. Wird durch Säuren sehr leicht zersetzt. Liefert beim Erwärmen mit Hydrazobenzol in alkoholischer Lösung Methyldiphenylhydrazimethylen (S. 1088—1089); mit Methylalkohol bei 115—120° entsteht die Methoxypropylverbindung (s. o.).

***Monoacetylhydrazobenzol** $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5.NH.N(CO.CH_3).C_6H_5$ (*S. 1496*). *B.* Aus Methylenbishydrazobenzol (S. 1088) durch Thioessigsäure (Rassow, Lummerzheim, *J. pr.* [2] **64**, 150). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: 159°. Reagirt nicht mit Formaldehyd.

***Diacetylhydrazobenzol** $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5.N(CO.CH_3).N(CO.CH_3).C_6H_5$ (*S. 1496*). Liefert bei der Nitrirung Dinitrodiacetylhydrazobenzol (S. 1090) neben wenig 4,4'-Dinitroazobenzol (Freundler, Béranger, *C. r.* **134**, 1219).

Verbindung mit Azobenzol $2C_{16}H_{16}O_2N_2 + C_{12}H_{10}N_2$. *B.* Aus Diacetylhydrazobenzol und Azobenzol in Alkohol (F., B., *C. r.* **134**, 466). — Orangegelbe Prismen. Schmelzp.: 98,5—99°. Löslich in Eisessig und heissem Alkohol, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn. Zerfällt nicht durch Krystallisation aus Alkohol oder Ligroïn, auch nicht durch Erhitzen im Vacuum auf 190°.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1496, Z. 19 v. u. als **Az-Phenyl-Py-2-Methyl-4-Oxychinizin** *aufgeführte Verbindung* $C_{16}H_{14}ON_2$ *ist vielleicht* **1,2-Diphenyl-3-Methylpyrazolon(5)** $C_6H_5.N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_5).C.CH_3}{CO—CH}$. {*B.* .... Hydrazobenzol .... Acetessigsäureäthylester} bezw. Acetondicarbonsäureester {.... (Perger, ..., A. Müller, ...}; Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 89563, 89564; *Frdl.* I, 215).

Monobenzoylhydrazobenzol $C_{19}H_{16}ON_2 = C_6H_5.NH.N(CO.C_6H_5).C_6H_5$. *B.* Durch Behandlung von Hydrazobenzol in alkoholischer Lösung mit Benzoylchlorid und gelöschtem Kalk (Biehringer, Busch, *B.* **36**, 139). — *Darst.* Durch allmähliches Hinzufügen von 55 g Benzoylchlorid zu einer Lösung von 60 g Hydrazobenzol in 100 g trockenen Pyridins ohne Kühlung von aussen, Stehenlassen des Gemisches während einiger Stunden und Eingiessen der Masse in etwa 1 L. Wasser (Freundler, *C. r.* **136**, 1553) — Krystalle vom Schmelzp.: 138—139° (aus Alkohol, Aceton und Eisessig) oder prismatische Tafeln vom Schmelzp.: 126° (aus Chloroform, Petroleumäther oder Benzol). Letztere Modification geht beim Erhitzen auf 90°, langsam auch schon bei gewöhnlicher Temperatur in die höher schmelzende über (F.). Monobenzoylhydrazobenzol geht beim Erhitzen mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung auf dem Wasserbade glatt (ohne Bildung von Benzidinderivaten) in Dibenzoylhydrazobenzol (s. u.) über.

Dibenzoylhydrazobenzol $C_{26}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5.N(CO.C_6H_5).N(CO.C_6H_5).C_6H_5$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 28 g Monobenzoylhydrazobenzol (s. o.) in 40 g trockenem Pyridin auf einmal mit 16 g Benzoylchlorid und erhitzt das Gemisch einige Stunden auf dem Wasserbade (F., *C. r.* **136**, 1551). — Prismen aus Alkohol oder Aceton. Schmelzp.: 161—162°. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Alkoholische Natronlauge verseift zu Benzoësäure und Hydrazobenzol.

Phenylsulfonylhydrazobenzol $C_6H_5.NH.N(SO_2.C_6H_5).C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1348, Z. 6 v. u.*

S. 1497, Z. 12 v. o. statt: „Spaltung“ lies: „Umlagerung“.

***Dichlorhydrazobenzol** $C_{12}H_{10}N_2Cl_2 = C_6H_4Cl.NH.NH.C_6H_4Cl$ (*S. 1497*). **b)** *4,4′-Derivat (*S. 1497*). Liefert durch Umlagerung mit Zinnchlorür + HCl 2-Amino-5,4′-Dichlordiphenylamin (S. 362) (vgl. WILBERG, *B.* **35**, 955).

c) 2,2′-Derivat. Farblose Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 87° (VORLÄNDER, MEYER, *A.* **320**, 130).

***Dinitrohydrazobenzol** $C_{12}H_{10}O_4N_4$ (*S. 1498*). a) *Die im Hptw. Bd. IV, S. 1498 Z. 1–6 v. o. behandelte Verbindung ist nicht das* 3,3′-, *sondern das* 4,4′-Derivat. Die Constitution der Verbindung entspricht vielleicht der Formel $HO.ON:C_6H_4:N.N:C_6H_4:NO.OH$ (FREUNDLER, BÉRANGER, *C. r.* **134**, 1219). *B.* Aus 4,4′-Dinitro-Azoxybenzol (S. 996) oder -Azobenzol (S. 1008) durch alkoholisches Schwefelammonium in der Hitze; Reinigung durch siedendes Acetanhydrid (WERNER, STIASNY, *B.* **32**, 3272). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 234° (W., ST.); 280° (F., B., *C. r.* **134**, 1219). Nimmt Krystallaceton auf. Löslich in Alkalien mit blauer Farbe, durch conc. Laugen entstehen schwarzblaue feste Salze. Lässt sich nach SCHOTTEN-BAUMANN nicht benzoyliren, aber durch Acetanhydrid und Natriumacetat acetyliren. Reagirt nicht mit Formaldehyd (RASSOW, RÜLKE, *J. pr.* [2] **65**, 106).

Dinitrodiacetylhydrazobenzol $C_{16}H_{14}O_6N_4 = [O_2N.C_6H_4.N(CO.CH_3)-]_2$. *B.* Durch Nitriren von Diacetylhydrazobenzol (S. 1089) (F., B., *C. r.* **134**, 1219). — Gelbliche Flitter (aus Aceton). Schmelzp.: 186–187°. Schwer löslich in Alkohol und Aether. Wird beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak oder Natron in Dinitroazobenzol (S. 1008) verwandelt.

2) *2,4-Dinitrophenyl-Phenylhydrazin, 2,4-Dinitrohydrazobenzol $C_6H_5.NH.NH.C_6H_3(NO_2)_2$ (*S. 1498*). Schmelzp.: 117°. Wird durch Alkali zuerst schwarz gefärbt, dann in Phenylazonitroso-p-Nitrobenzol („α-Nitrosonitroazobenzol“, vgl. S. 1008) verwandelt (W., ST., *B.* **32**, 3275).

***Trinitrohydrazobenzol** $C_{12}H_9O_6N_5$ (*S. 1498*). a) *2,4,6-Trinitrohydrazobenzol, Pikrylphenylhydrazin $C_6H_5.NH.NH.C_6H_2(NO_2)_3$ (*S. 1498*). {Wird durch Kochen mit Eisessig}, sowie von Formaldehyd in siedendem Alkohol (RA., RÜ., *J. pr.* [2] **65**, 106) in Phenylazonitroso-Dinitrobenzol (S. 1008) {umgewandelt}.

Acetylderivat *s. Hptw. Bd. IV, S. 665, Z. 20 v. u.*

b) 2,4,2′-Trinitrohydrazobenzol $NO_2^{2}.C_6H_4.NH.NH.C_6H_3(NO_2)_2^{2.4}$. *B.* Aus o-Nitrophenylhydrazin (S. 422) und 4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol (Spl. Bd. II, S. 50) mit etwas Alkohol bei 100–105° (W., ST., *B.* **32**, 3281). Durch Reduction der entsprechenden Azoxyverbindung (S. 996) (KLINGER, ZUURDEEG, *A.* **255**, 326; vgl. W., ST.). — Hellgelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp.: 220°. Wird durch HgO in siedendem Alkohol zu 2,4,2′-Trinitroazobenzol (vgl. S. 1008) oxydirt. Chromsäure und Salpetersäure liefern beim Kochen eine Verbindung vom Schmelzp.: 220° (Tetranitroazobenzol?, vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1352).

c) 2,4,3′-Trinitrohydrazobenzol $O_2N^{3}.C_6H_4.NH.NH.C_6H_3(NO_2)_2^{2.4}$. *B.* Aus m-Nitrophenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 656) und 4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol (Spl. Bd. II, S. 50) (W., ST., *B.* **32**, 3280). — Färbt sich nicht mit Alkalien. Wird durch HgO in siedendem Alkohol zur entsprechenden Azoverbindung (S. 1008) oxydirt.

d) 2,4,4′-Trinitrohydrazobenzol $O_2N^{4}.C_6H_4.NH.NH.C_6H_3(NO_2)_2^{2.4}$. *B.* Aus p-Nitrophenylhydrazin (S. 422) und 4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol (Spl. Bd. II, S. 50) mit etwas Alkohol bei 100–105° (W., ST., *B.* **32**, 3277). — Hellrothe Nädelchen aus Nitrobenzol. Schmelzpunkt: 212–213°. Leicht löslich in Eisessig und Aceton, mässig löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Ligroïn. Kaltlauge löst mit blauer Farbe. Durch HgO entsteht 2,4,4′-Trinitroazobenzol (S. 1009).

Phenylhydrazinäthylenphenylpikrazid $C_{20}H_{19}O_6N_7 =$
$C_2H_4<\begin{matrix}N(C_6H_5).NH.C_6H_2(NO_2)_3\\N(C_6H_5).NH_2\end{matrix}$. *B.* Neben dem Bispikrazid (s. u.) aus aa-Aethylenphenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 659) und Pikrylchlorid (Spl. Bd. II, S. 51) in kalter alkoholischer Lösung (HIRSCHMANN, *A.* **310**, 162). — Rothbraunes Krystallpulver (aus Alkohol und Aethylacetat) Schmelzp.: 152°. Unlöslich in Aether und Petroleumäther, schwer löslich in heissem Alkohol. — $C_{20}H_{19}O_6N_7$ HCl + $4\frac{1}{2}H_2O$. Schmelzp.: 165–166° (Zersetzung). — $C_{20}H_{19}O_6N_7.HNO_3$. Gelbrothe Nädelchen. Schmelzp.: 120–121°. — $C_{20}H_{19}O_6N_7.H_2SO_4$. Blätterige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 127–128°.

Aethylenbisphenylpikrazid $C_{26}H_{20}O_{12}N_{10} = C_2H_4[N(C_6H_5).NH.C_6H_2(NO_2)_3]_2$. *B.* Aus 1 Mol. aa-Aethylenphenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 659) und 2 Mol. Pikrylchlorid (Spl. Bd. II, S. 51) in kalter alkoholischer Lösung (H., *A.* **310**, 161). — Ziegelrothes Krystallpulver (aus heissem Essigester). Schmelzp.: 202,5° (Schwärzung und Aufschäumen). Unlöslich in Aether und Benzol, schwer löslich in heissem Alkohol.

3,3'-Diaminohydrazobenzol $C_{12}H_{14}N_4 = NH_2^3.C_6H_4.NH^1.NH^1.C_6H_4.NH_2^3$. *B.* Durch elektrolytische Reduction von m-Nitranilin (WÜLFING, D.R-P. 100233; *C.* **1899** I, 720). — Zur Darstellung vgl. ELBS, WOHLFAHRT, *J. pr.* [2] **66**, 561). — Pyramiden. Schmelzpunkt: 151°. Schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser und Aether. Wird von H_2SO_4 bei 100° nicht umgelagert, sondern zur entsprechenden Azoverbindung oxydirt. Durch Salzsäure in Eisessig erfolgt Bildung von Diaminobenzidin.

***3,3'-Hydrazodimethylanilin, 3,3'-Bisdimethylamino-Hydrazobenzol** $C_{16}H_{22}N_4 = (CH_3)_2N.C_6H_4.NH.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$ (*S. 1499*). *B.* Elektrolytisch aus m-Nitrodimethylanilin (ROHDE, *Z. El. Ch.* **7**, 328).

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1499, Z. 21 v. u. als **Nitrosodinitrobenzolazonitrodiphenylhydrazin** *aufgeführte Verbindung* $C_{18}H_{12}O_7N_8$ *ist vielleicht als* **Benzolhydrazo-Nitrophenylazonitrosodinitrobenzol** $\overset{C_6H_5.NH.NH}{O_2N}{>}C_6H_3.N{<}\overset{N}{\underset{NO}{\vdots}}{>}C_6H_2(NO_2)_2$ *aufzufassen*, vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 396.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1500, Z. 3 v. o. als **2',4',6'-Nitrosodinitrobenzolazo-m-Chlornitrodiphenylhydrazin** *aufgeführte Verbindung* $C_{18}H_{11}O_7N_8Cl$ *ist vielleicht als* **m-Chlorbenzolhydrazo-Nitrophenylazonitrosodinitrobenzol**

$\overset{C_6H_4Cl.NH.NH}{O_2N}{>}C_6H_3.N{<}\overset{N}{\underset{NO}{\vdots}}{>}C_6H_2(NO_2)_2$ *aufzufassen*, vgl. W., *J. pr.* [2] **55**, 396.

***Hydrazobenzoldisulfonsäure** $C_{12}H_{12}O_6N_2S_2 = HO_3S.C_6H_4.NH.NH.C_6H_4.SO_3H$ (*S. 1500*). a) *3,3'-Disulfonsäure (*S. 1500*). *Darst.* Aus m-Nitrobenzolsulfonsäure durch Elektroreduction (WÜLFING, D.R.P. 108427; *C.* **1900** I, 1175; ELBS, WOHLFAHRT, *J. pr.* [2] **66**, 559).

b) 4,4'-Disulfonsäure. *B.* Durch elektrolytische Reduction von Azobenzoldisulfonsäure(4,4') oder von p-Nitrobenzolsulfonsäure (E., W., *Z. El. Ch.* **8**, 790; *J. pr.* [2] **66**, 555). — Sehr leicht löslich in Wasser. — $K_2.C_{12}H_{10}O_6N_2S_2$. Farblose Nadeln. Oxydirt sich, besonders an feuchter Luft, leicht. Wird durch siedende conc. Salzsäure in ein Gemisch von Sulfanilsäure und Azobenzoldisulfonsäure verwandelt.

S. 1501, Z. 25 v. o. Die Structurformel muss lauten: $[H_2N.C_6HBr_2(SO_3H)-]_2$.

***a,b-Methylphenylhydrazin** $C_7H_{10}N_2 = CH_3.NH.NH.C_6H_5$ (*S. 1501*). *B.* Bei der Reduction des öligen Condensationsproducts aus Phenylhydrazin und Formaldehyd mit Zinkstaub in Gegenwart von Alkali (GEIGY & Co., D.R.P. 75854; *Frdl.* **III**, 22). Durch Einwirkung von CH_3J auf in Xylol suspendirtes Natrium-Formylphenylhydrazin und Verseifen des Products (Höchster Farb., D.R.P. 57944; *Frdl.* **III**, 23). — Kp: 220—230°. Wird durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure nicht verändert, während sein Benzoyl- und Dibenzoyl-Derivat hierbei partiell die Methylgruppe abspalten (BUSCH, *B.* **35**, 1566).

Benzolhydrazoäthan $C_6H_5.NH.NH.C_2H_5$ *s.* a,b-Aethylphenylhydrazin, *S. 423.*

Aethandihydrazobenzol $C_6H_5.NH.NH.CH_2.CH_2.NH.NH.C_6H_5$ *s.* symmetrisches Aethylenbisphenylhydrazin, *S. 423.*

Benzolhydrazopropen $C_6H_5.NH.NH.C_3H_5$. *s.* symmetrisches Allylphenylhydrazin, *Hptw. Bd. IV, S. 659.*

Bromderivat *s. Hptw. Bd. IV, S. 659, Z. 14 v. u.*

***Hydrazoïne** (*S. 1501—1502*). Ueber die Einwirkung von Aldehyden auf Hydrazobenzol vgl. unter Hydrazobenzol S. 1088.

***Benzhydrazoïn** $C_{19}H_{16}N_2$ (*S. 1502*) ist als Gemenge von Azobenzol und Benzaldehyd erkannt (RASSOW, *J. pr.* [2] **64**, 131). *Der Artikel ist daher zu streichen.*

2. *Methylhydrazobenzol $C_{13}H_{14}N_2 = C_6H_5.NH.NH.C_6H_4.CH_3$ (*S. 1502*).

2) **p-Methylhydrazobenzol* (*S. 1502*). Einwirkung von Formaldehyd: RASSOW, RÜLKE, *J. pr.* [2] **65**, 107.

3) ***o-Methylhydrazobenzol.*** *B.* Bei der Einwirkung von Zinkstaub + Natronlauge auf 2-Methylazobenzol (BAYER & Co., Act.-Ges. f. Anil.-Fabr., D.R.P. 52839; *Frdl.* **II**, 422). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 101—102°. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Petroleumäther, unlöslich in Wasser.

2-Methyl-4,6-Dinitro-5-Methylamino-Hydrazobenzol $C_{14}H_{15}O_4N_5$ = [Strukturformel: C_6H_5·NH.NH·$C_6H(NO_2)(NHCH_3)(NO_2)(CH_3)$]

B. Auf Zusatz von 3 g Phenylhydrazin zu der heissen alkoholischen Lösung von 1 g 2,3,5-Tri-

nitro-Methyl-p-toluidin (SOMMER, *J. pr.* [2] **67**, 587). — Carminrothe haarförmige Kryställchen (aus Aceton). Schmelzp.: 155°.

3. *Hydrazoverbindungen $C_{14}H_{16}N_2$ (*S. 1502—1503*).

1) ****o-Hydrazotoluol*** $CH_3.C_6H_4.NH.NH.C_6H_4.CH_3$ (*S. 1502*). *Darst.* Aus o-Azotoluol durch Zinkstaub und Alkali in siedendem Alkohol; Ausbeute: 60—70% der Theorie (RASSOW, RÜLKE, *J. pr.* [2] **65**, 117). Durch elektrolytische Reduction von o-Nitrotoluol bei Gegenwart von Natriumacetat (WÜLFING, D.R.P. 100234; *C.* **1899** I, 720). — Schmelzpunkt: 165° (BIEHRINGER, BUSCH, *B.* **35**, 1968 Anm.). Reagirt mit Formaldehyd unter Bildung von Tetra-o-tolyl-Hexahydrotetrazin.

Monobenzoyl-o-Hydrazotoluol $C_{21}H_{20}ON_2 = CH_3.C_6H_4.N(CO.C_6H_5).NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Analog dem Monobenzoylhydrazobenzol (S. 1089) (FREUNDLER, *C. r.* **136**, 1555). — Prismen. Schmelzp.: 123,5—124°. Löslich in heissem Alkohol.

***5,5'-Diamino-2,2'-Dimethylhydrazobenzol** $C_{14}H_{18}N_4$ = (*S. 1502 Z. 25 v. u.*). *Darst.* Aus der entsprechenden Azo- oder Azoxy-Verbindung durch elektrolytische Reduction in Alkohol von 40—50% unter Zusatz von Natriumacetat; Ausbeute: 80% (ELBS, SCHWARZ, *J. pr.* [2] **63**, 567).

CH₃ CH₃ (Strukturformel: zwei Benzolringe, je mit CH₃ oben und NH₂ unten, verbunden durch ·NH.NH·)

2) ****m-Hydrazotoluol*** $CH_3.C_6H_4.NH.NH.C_6H_4.CH_3$ (*S. 1502*). *Darst.* Aus m-Nitro- oder m-Azo-Toluol durch elektrolytische Reduction (RASSOW, RÜLKE, *J. pr.* [2] **65**, 120).

3) ****p-Hydrazotoluol*** $CH_3.C_6H_4.NH.NH.C_6H_4.CH_3$ (*S. 1502—1503*). *Darst.* Man löst 30 g p-Azotoluol in 300 ccm Alkohol, versetzt mit 5—10 ccm Eisessig und trägt bei Siedehitze Zinkstaub bis zur Entfärbung ein (BIEHRINGER, BUSCH, *B.* **35**, 1973). Aus p-Azotoluol durch Natronlauge und Zinkstaub in siedendem Alkohol; Ausbeute 60—75% (RASSOW, RÜLKE, *J. pr.* [2] **65**, 108). — Schmelzp.: 133—134°. Liefert mit Aldehyden der Fettreihe Hexahydrotetrazinderivate.

Tetra-p-tolylhydrazin *s. Hptw. Bd. IV, S. 805.*

Methenbis-p-Hydrazotoluol $C_{29}H_{32}N_4 = CH_2[N(C_7H_7).NH.C_7H_7]_2$. *B.* Aus p-Hydrazotoluol und Formaldehyd beim Schütteln in kaltem Alkohol (RA., RÜ., *J. pr.* [2] **65**, 111). — Gelbliche monokline (Schlegel) Täfelchen aus Benzin. Schmelzp.: 156—157°. Leicht löslich in Benzol, löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Wasser. Oxydirt sich in Lösungen leicht. Liefert mit Formaldehyd in siedendem Alkohol Tetratolylhexahydrotetrazin.

Monobenzoyl-p-Hydrazotoluol $C_{21}H_{20}ON_2 = CH_3.C_6H_4.N(CO.C_6H_5).NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus p-Hydrazotoluol und Benzoylchlorid in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von gelöschtem Kalk (BI., BU., *B.* **36**, 140). — Prismatische Nadeln (aus siedendem Ligroïn). Schmelzp.: 169°. Leicht löslich in Alkoholen, Aceton und Chloroform, schwer in Aether.

S. 1503, Z. 3 v. o. statt: „1218" lies: „1215" und statt: „113°" lies: „110°".
S. 1503, Z. 5 v. o. statt: „1215" lies: „1218" und statt: „110°" lies: „113°".

3,3'-Bisdimethylamino-4,4'-Dimethylhydrazobenzol $C_{18}H_{26}N_4$ =

N(CH₃)₂ N(CH₃)₂
CH₃·⟨ ⟩·NH.NH·⟨ ⟩·CH₃. *B.* Elektrolytisch aus Dimethyl-4-Nitro-o-Toluidin (ROHDE, *Z. El. Ch.* **7**, 329). — Aus Benzol-Petroleumäther fast farblose Warzen. Schmelzp.: 127°.

4) ***2,4-Dimethylhydrazobenzol** $(CH_3)_2C_6H_3.NH.NH.C_6H_5$ (*S. 1503*).

Dinitrophenyl-a-m-Xylylhydrazin $(CH_3)_2C_6H_3.NH.NH.C_6H_3(NO_2)_2$ *und* **Pikryl-a-m-Xylylhydrazin** $(CH_3)_2C_6H_3.NH.NH.C_6H_2(NO_2)_3$ *s. S. 544.*

S. 1503, Z. 24 v. o. statt: „2538" lies: „2558".

B. *Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-12} (*S. 1503—1504*).

I. *Hydrazonaphtalin $C_{20}H_{16}N_2 = C_{10}H_7.NH.NH.C_{10}H_7$ (*S. 1503—1504*).

1) ****1,1-Hydrazonaphtalin*** (*S. 1503—1504*). *B.* Durch Reduction von α-Azoxynaphtalin (S. 1000) mit Zn + alkoholischer Natronlauge (WACKER, *A.* **317**, 384).

C. *Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} (*S. 1504*).

1. *Derivate des Biphenyls $C_{12}H_{10}$ (*S. 1504*).

1) *Die im Hptw. Bd. IV, S. 1504, Z. 19—23 v. o. als* ****p-Hydrazobiphenyl*** $C_6H_5.C_6H_4.NH.NH.C_6H_4.C_6H_5$ *aufgeführte Substanz von Zimmermann, B.* **13**, *1960, war unreines p-Azobiphenyl* (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1402) (FRIEBEL, RASSOW, *J. pr.* [2] **63**, 444). *Die im Hptw. befindlichen Angaben sind daher zu streichen.*

Wirkliches p-Hydrazobiphenyl $C_{24}H_{20}N_2 = C_6H_5.C_6H_4.NH.NH.C_6H_4.C_6H_5$. *B.* Aus p-Nitrobiphenyl (Spl. Bd. II, S. 109) durch Zinkstaub und Kali (F., R., *J. pr.* [2] **63**, 449). Aus p-Azoxybiphenyl (Hptw. Bd. IV, S. 1341) durch Schwefelammonium bei 115° bis 125° (F., R.). — Farblose Blättchen. Schmelzp.: 167—169°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Oxydirt sich, besonders in feuchtem Zustande, an der Luft sehr schnell zur Azoverbindung. Wird durch Salzsäure bei 100° gespalten zu p-Aminobiphenyl (Hptw. Bd. IV, S. 349) und p-Azobiphenyl.

2) ***o-Hydrazobiphenyl*** $C_{24}H_{20}N_2$ = [Formel: zwei Benzolringe, jeweils mit C_6H_5 in o-Stellung, verbunden durch ·NH.NH·]. *B.* Aus o-Azoxybiphenyl (S. 999—1000) durch alkoholisches Schwefelammonium bei 110—125° (FRIEBEL, RASSOW, *J. pr.* [2] **63**, 459). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 182°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Färbt sich an der Luft langsam rosa. Liefert mit warmer Salzsäure Diphenylbenzidin (S. 735).

2. Derivat des Diphenylmethans $C_{13}H_{12}$.

ms-Hydrazodiphenylmethan $(C_6H_5)_2CH.NH.NH.CH(C_6H_5)_2$ *s.* **s-Dibenzhydrylhydrazin** (*S. 650*).

3. Derivate des Bitolyls $C_{14}H_{14}$

N,N-Disulfonsäure des Bitolyl-Bishydrazo-β-äthylnaphtylamins $C_{38}H_{40}O_6N_6S_2$ = $[-C_6H_3(CH_3)\cdot NH.N(SO_3H)\cdot C_{10}H_6(NH.C_2H_5)]_2$ *B.* Aus Bitolyltetrazodisulfonsaurem Natrium (S. 1120—1121) und salzsaurem Aethyl-β-Naphtylamin (Hptw. Bd. II, S. 601) (SEYEWETZ, BLANC, *C. r.* **133**, 39). — Orangegelbe Krystalle (aus 30%igem, nicht über 80° warmem Alkohol). Zersetzt sich bei 160°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser, Aether, Benzol und Chloroform, sehr wenig löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol. Geht durch 6—7-stdg. Kochen mit Alkohol in Bitolyl-Disazo-Aethyl-β-naphtylamin (S. 1031) über. Verdünnte Säuren entwickeln in der Hitze, conc. Säuren bereits in der Kälte SO_2, ohne dass gleichzeitig Farbstoffbildung eintritt.

Cα. Derivat eines Kohlenwasserstoffs C_nH_{2n-22}.

Triphenylmethanhydrazobenzol $C_{25}H_{22}N_2 = (C_6H_5)_3C.NH.NH.C_6H_5$ *u. s. w. s. Hptw. Bd. IV, S. 1044 und Spl. Bd. IV, S. 701.*

D. *Derivate der Phenole (*S. 1504—1506*).

1. *Benzolhydrazo-p-Phenol $C_{12}H_{12}ON_2 = C_6H_5.NH.NH.C_6H_4.OH$ (*S. 1504*).

S. 1504, Z. 10 v. u. statt: „$C_{33}H_{27}N_5O_4$" *lies:* „$C_{31}H_{21}N_5O_4$".

p-Benzolhydrazo-Phenoxyessigsäure $C_{14}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5.NH.NH.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Reduction des Natriumsalzes der p-Benzolazo-Phenoxyessigsäure (S. 1034 bis 1035) mit $SnCl_2$ + HCl (MAI, SCHWABACHER, *B.* **34**, 3935). — Nadeln aus Salzsäure. Schmelzp.: 239°. — $Ba(C_{14}H_{13}O_3N_2)_2$. Blättchen aus Wasser.

4. *Hydrazophenol $C_{12}H_{12}O_2N_2 = HO.C_6H_4.NH.NH.C_6H_4.OH$ (*S. 1505*).

1) ****o-Hydrazophenol*** (*S. 1505*). **o-Hydrazoanisol** $C_{14}H_{16}O_2N_2 = CH_3.O.C_6H_4.NH.NH.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Man leitet in die ammoniakalisch-alkoholische Lösung von

Azoanisol (S. 1032) H_2S ein oder kocht Nitroanisol (Spl. Bd. II, S. 376) mit Zinkstaub und Natronlauge (STARKE, *J. pr.* [2] **59**, 209). — Farblose Blättchen. Schmelzp.: 102°.

*o-Hydrazophenoxyessigsäure $C_{16}H_{16}O_6N_2$ = $[-HN.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H]_2$ (*S. 1505*). Wird durch überschüssige starke Salzsäure in der Wärme zu Diamino-Biphenoxyessigsäureanhydrid (Spl. Bd. II, S. 602, Z. 1 v. o.) umgelagert (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 55506, *Frdl.* II, 455).

3) ***p-Hydrazophenol.*** p-Hydrazophenetol $C_{16}H_{20}O_2N_2$ = $C_2H_5.O.C_6H_4.NH.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Durch Reduction von p-Azophenetol (S. 1032) mit alkoholischem Schwefelammonium (KINZEL, *Ar.* **229**, 351). — Nadeln. Schmelzp.: 118—119°.

7. *Derivate des α-Naphtols (*S. 1506*).

*Benzolhydrazo α-Naphtolacetat $C_{18}H_{16}O_2N_2$ = $C_6H_5.NH.NH.C_{10}H_6.O.CO.CH_3$ (*S. 1506*). Farblose, beim Trocknen schwach gelb werdende Krystalle. Schmilzt unscharf bei 160—165°. Unlöslich in verdünntem Alkali (HEWITT, AULD, *Soc.* **81**, 173).

8a. Derivate des Orcins $C_7H_8O_2$ = $CH_3.C_6H_3(OH)_2$.

Acetyl-Benzolhydrazo-μ-Phenyl-oxytoluoxazol: *s. Hptw. Bd. IV, S. 1448, Z. 13 v. u.*

8b. Benzolhydrazo-β-Hydronaphtochinondiacetat *s. Hptw. Bd IV, S. 1449.*

F. *Derivate der Säuren (*S. 1507—1508*).

1. *Hydrazobenzolcarbonsäuren $C_{13}H_{12}O_2N_2$ = $C_6H_5.NH.NH.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1507*).

1) ****o-Carbonsäure*** (*S. 1507*). Nitril der 4,6-Dinitrohydrazobenzolcarbonsäure(2), 2,4-Dinitro-6-Cyanhydrazobenzol $C_{13}H_9O_4N_5$ =

B. Aus 2-Aethoxy-3,5-Dinitrobenzonitril und Phenylhydrazin (BLANKSMA, *R.* **20**, 414). — Rothe Krystalle aus Alkohol. Zersetzt sich bei 270—280°, ohne zu schmelzen.

2. *Säuren $C_{14}H_{14}O_2N_2$ (*S. 1507*).

2) ***o-Benzylhydrazinobenzoësäure*** $C_6H_5.CH_2.NH.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch Schütteln einer wässerigen Suspension von o-Benzalhydrazinobenzoësäure mit Natrium-Amalgam, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist (E. FISCHER, BLOCHMANN, *B.* **35**, 2316). — Nädelchen (aus Alkohol + Wasser). Schmilzt bei 184° (corr.) unter Gasentwickelung. Schwer löslich.

Anhydrid, Benzylindazolon $C_{14}H_{12}ON_2$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>N.CH_2.C_6H_5$. *B.* Durch 1/4-std. Kochen der Säure mit 5 Thln. Eisessig (E. F., B., *B.* **35**, 2317). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). Schmelzp.: 180,5° (corr.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Aether und Chloroform.

3. *Hydrazobenzoësäure $C_{14}H_{12}O_4N_2$ = $HO_2C.C_6H_4.NH.NH.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1507 bis 1508*).

3) ****p-Hydrazobenzoësäure*** (*S. 1508*). Diäthylester $C_{18}H_{20}O_4N_2$ = $C_{14}H_{10}N_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus p-Azobenzoesäurediäthylester (S. 1054—1055) in alkoholischer Lösung durch Reduction mittels Zink und Ammoniak (F. MEYER, DAHLEM, *A.* **326**, 333). — Farblose Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Beginnt bei etwa 48° zu schmelzen. Sehr leicht oxydirbar.

6. *Hydrazoisatin (*S. 1508*). *Der Artikel ist hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. II, S. 1610, Z. 3 v. u. und Berichtigung dazu im Spl. Bd. II, S. 944.*

Fα. Derivate der Aldehyde.

1. Derivate des Formaldehyds CH_2O.

Benzolhydrazoformaldoxim $C_7H_9ON_3 = C_6H_5.NH.NH.CH:N.OH$. *B.* Aus α- oder β-Nitroformaldehydphenylhydrazon (S. 1017) und Schwefelammonium in alkoholischer Lösung bei 30—40° (BAMBERGER, FREI, *B.* **35**, 1085). — Weisse Nadeln aus Alkohol. Zersetzt sich bei 113,5°. Sehr leicht löslich in heissem Alkohol und Aceton, schwer in Wasser und Petroleumäther, löslich in Mineralsäuren. Wird von Alkalien bei Luftgegenwart leicht verändert. Wird von Wasser beim Kochen zuerst mit gelber Farbe gelöst, dann unter Entwickelung von NH_3 zersetzt, rascher beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren unter intermediärer Bildung von Diazobenzol. Liefert durch Oxydation mit $FeCl_3$ in salzsaurer Lösung unter Eiskühlung Benzolazoformaldoxim (S. 1066).

Benzolhydrazoformaldehyd-Phenylhydrazon $C_6H_5.NH.NH.CH:N.NH.C_6H_5$. **Acetylderivate** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1227, Z. 3—9 v. o.*

2. Derivate des Acetaldehyds C_2H_4O.

Benzolhydrazoacetaldoxim $C_8H_{11}ON_3 = C_6H_5.NH.NH.C(:NOH).CH_3$. *B.* Aus Benzolazoacetaldoxim (S. 1066) bei der Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium oder beim Kochen mit Zinkstaub und Salmiaklösung oder mit der berechneten Menge $SnCl_2$ (BAMBERGER, *B.* **35**, 58; B., GROB, *B.* **35**, 72; vgl. VOSWINCKEL, *B.* **32**, 2486; *B.* **35**, 757, 3274). Aus Nitroacetaldehydphenylhydrazon (S. 1018) und Schwefelammonium in alkoholischer Suspension bei gewöhnlicher Temperatur (B., FREI, *B.* **35**, 1088). — Farblose Nadeln oder Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 128° (bei raschem Erhitzen) (B.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform. Leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren, durch Alkalien unverändert wieder fällbar. Geht durch Oxydation wieder in Benzolazoacetaldoxim über. Durch Reduction entsteht Aethenylphenylhydrazidin (S. 741) (vgl. V., *B.* **35**, 3272). Liefert beim Kochen mit verdünntem Alkohol Benzolazoacetaldoxim und Aethenylphenylhydrazidin (V.). — $C_8H_{11}ON_3.HCl$. Prismen (aus absolutem Alkohol + conc. Salzsäure). Schmelzp.: 174° (V.).

p-Chlorbenzolhydrazoacetaldoxim $C_8H_{10}ON_3Cl = C_6H_4Cl.NH.NH.C(:NOH).CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid (s. u.) entsteht beim Uebergiessen von Benzolazoacetaldoxim (S. 1066) mit conc. Salzsäure (BAMBERGER, *B.* **35**, 59; B., GROB, *B.* **35**, 74; vgl. VOSWINCKEL, *B.* **32**, 2486; B., *B.* **35**, 757). Aus Nitroacetaldehyd-p-Chlorphenylhydrazon und alkoholischem Schwefelammonium bei gewöhnlicher Temperatur (B., F., *B.* **35**, 1089). — Weisse Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 129° (unter Zersetzung) (B.); 131° (V.). Ziemlich löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Aether und Petroleumäther. Bei der Einwirkung lufthaltiger Alkalilauge, beim Kochen mit Wasser und beim Zusatz von $FeCl_3$ zur Lösung des Hydrochlorids erfolgt Oxydation zu p-Chlorbenzolazoacetaldoxim (S. 1067); salpetrige Säure oxydirt dagegen zu p-Chlorbenzolazoxyacetaldoxim. — $C_8H_{10}ON_3Cl.HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 169° (unter Zersetzung) (B.); 174° (V.).

p-Chlorbenzolhydrazoacetaldoxim-O-Methyläther $C_9H_{12}ON_3Cl = ClC_6H_4.NH.NH.C(CH_3):N.O.CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid (s. u.) entsteht aus Benzolazoacetaldoxim-O-Methyläther (S. 1067) und conc. Salzsäure. (Die durch Kaliumacetat ausfallende freie Base ist ein leicht veränderliches Oel) (B., F., *B.* **35**, 753). — $C_9H_{12}ON_3Cl.HCl$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser. Die Lösung trübt sich bald. Die aus dem Hydrochlorid durch Kaliumacetat abgeschiedene Base oxydirt sich schnell zu p-Chlorbenzolazoacetaldoxim-O-Methyläther (S. 1067).

o,p-Dichlorbenzolhydrazoacetaldoxim $C_8H_9ON_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2.NH.NH.C(:NOH).CH_3$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von p-Chlorbenzolazoacetaldoxim (S. 1067) mit rauchender Salzsäure (B., *B.* **35**, 61; B., F., *B.* **35**, 83). — Weisse Nadeln aus Benzol. Schmelzpunkt: 183° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn. Geht durch Oxydation in Dichlorbenzolazoacetaldoxim (S. 1067) über. — $C_8H_9ON_3Cl_2.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 192—193°. Leicht löslich in Alkohol.

o,o,p-Trichlorbenzolhydrazoacetaldoxim $C_8H_8ON_3Cl_3 = C_6H_2Cl_3.NH.NH.C(:NOH).CH_3$. *B.* Beim 12 stdg. Stehen von o,p Dichlorbenzolazoacetaldoxim (S. 1067) in ätherischer, mit HCl gesättigter Lösung (B., *B.* **35**, 61; B., F., *B.* **35**, 86). Entsteht auch bei der Einwirkung ätherischer Salzsäure auf Trichlorbenzolazoacetaldoxim (S. 1068) neben anderen Producten (B.; B., F.). Aus Nitroacetaldehyd-2,4,6-Trichlorphenylhydrazon und alkoholischem Schwefelammonium (B., F., *B.* **35**, 1090). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 156,5° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Aether und Alkohol. $FeCl_3$ oxydirt zu Trichlorbenzolazoacetaldoxim.

p-Brombenzolhydrazoacetaldoxim $C_8H_{10}ON_3Br$ = $BrC_6H_4.NH.NH.C(:N.OH).CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von conc. Bromwasserstoffsäure auf Benzolazoacetaldoxim (S. 1066) (V., *B.* **32**, 2488; vgl. B., *B.* **35**, 756). — Schmelzp.: 128°.

p-Toluolhydrazoacetaldoxim $C_9H_{13}ON_3$ = $CH_3.C_6H_4.NH.NH.C(:N.OH).CH_3$. *B.* Durch Einwirkung von H_2S auf die ammoniakalische Lösung des p-Toluolazoacetaldoxims (S. 1068) (VOSWINCKEL, *B.* **32**, 2492; vgl. BAMBERGER, *B.* **35**, 756). — Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 122°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser.

3. Derivat des Propionaldehyds C_3H_6O.

Benzolhydrazopropionaldoxim $C_9H_{13}ON_3$ = $C_6H_5.NH.NH.C(:N.OH).C_2H_5$. *B.* Aus Nitropropionaldehydphenylhydrazon und alkoholischem Schwefelammonium (BAMBERGER, FREI, *B.* **35**, 1092). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 87,5—88°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Benzol. Zersetzt sich im Vacuum unter Braunfärbung.

4. Derivat des Isovaleraldehyds $C_5H_{10}O$.

Benzolhydrazoisovaleraldoxim $C_{11}H_{17}ON_3$ = $C_6H_5.NH.NH.C(:N.OH).C_4H_9$. *B.* Aus Nitroisovaleraldehydphenylhydrazon und alkoholischem Schwefelammonium (BAMBERGER, FREI, *B* **35**, 1093). — Weisse Nadeln aus Benzol-Petroleumäther. Schmelzpunkt: 100,5—101°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Benzol, schwer in Petroleumäther.

5. Derivate des Benzaldehyds C_7H_6O.

Benzolhydrazobenzylidenanilin $C_{19}H_{17}N_3$ = $C_6H_5.NH.NH.C_6H_4.CH:N.C_6H_5$. *B.* Aus der p-Nitrobenzylidenverbindung des p-Hydroxylaminobenzaldehyds durch Anilin beim Erhitzen (ALWAY, *Am.* **28**, 45). — Orangefarbene Blättchen. Schmelzp.: 183—186°. Schwer löslich in Ligroïn und Alkohol, leicht in heissem Benzol.

Benzolhydrazobenzaldoxim $C_{13}H_{13}ON_3$ = $C_6H_5.NH.NH.C(:N.OH).C_6H_5$. *B.* Aus Phenylnitroformaldehydphenylhydrazon (S. 1024) durch alkoholisches Schwefelammonium bei ca 60° (BAMBERGER, FREI, *B.* **35**, 1091). — Liefert durch Oxydation mit $FeCl_3$ ω-Benzolazobenzaldoxim (S. 1069). — Hydrochlorid. Sehr wenig löslich in Salzsäure.

6. Hydrazosalicylaldehyd $HOC.C_6H_3(OH).NH.NH.C_6H_3(OH).CHO$ *s. Hptw. Bd. III, S. 70.*

G. *Derivate der Ketone, Chinone und Basen (*S. 1508—1509*).

I. *Dihydrazobiacetyl (*S. 1508*). *Der Artikel ist hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. I, S. 1028, Z. 23—20 v. u. und Berichtigung dazu im Spl. Bd. I, S. 546.*

Ia. Benzolhydrazo-Indonphenylhydrazon $C_6H_4\langle {C(:N.NH.C_6H_5) \atop C(NH.NH.C_6H_5)} \rangle CH$ *s. S. 504, Z. 24 v. o.*

Ib. Derivat des Chinons $C_6H_4O_2$.

α-Benzoylphenylhydrazino-Trichlorchinon $C_{19}H_{11}O_3N_2Cl_3$ = $C_6Cl_3O_2.NH.N(C_7H_5O).C_6H_5$. *B.* Aus Trichlor- oder Tetrachlor-Chinon (Spl. Bd. III, S. 258) und a,a-Benzoylphenylhydrazin (S. 426) (MC PHERSON, FISCHER, *Am. Soc.* **22**, 141). — Glänzendrothe Prismen. Schmelzp.: 158,5°. Leicht löslich in heissem Benzol und Alkohol, schwer in Ligroïn, unlöslich in Eisessig und verdünnter Natronlauge. Reagirt mit Phenylhydrazin unter Zersetzung und Gasentwickelung.

Ic. Toluolhydrazomethylthiazoline $\begin{matrix} CH_3.CH.S \\ CH_2.N \end{matrix} \rangle C.N_2H_2.C_6H_4.CH_3$ *s.* Propylen-Tolylpseudothiosemicarbazide, *Hptw. Bd. IV, S. 802 und 805—806.*

Id. Benzolhydrazolutidin $C_6H_5.NH.NH.C_5H_2(CH_3)_2N$ *s. S. 780.*

Ie. Benzolhydrazo-Dimethylnikotinsäure $C_6H_5.NH.NH.C_5H(CH_3)_2(CO_2H)N$ *s.* 2,6-Dimethyl-4-Phenylhydrazinonikotinsäure *S. 785.*

1f. Derivate der Basen C_9H_7N.

α-Hydrazochinolin $C_{18}H_{14}N_4$ = $NC_9H_6.NH.NH.C_9H_6N$. *B.* Neben α-Chinolylhydrazin (S. 811), beim Erhitzen von 2-Chlorchinolin mit Hydrazin auf 140° (Marckwald, Meyer, *B.* 33, 1894). Durch Reduction von α-Azochinolin (S. 1076) mit Zinkstaub und Essigsäure (Ma., Me.). — Gelbe Krystalle aus Essigsäure. Schmelzp.: 229°. Liefert durch Kochen der salzsauren Lösung mit Zinkstaub 2-Aminochinolin (S. 605). Wird von salpetriger Säure in essigsaurer Lösung zu α-Azochinolin oxydirt. — $C_{18}H_{14}N_4.2HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 263°. Schwer löslich. — Pikrat $C_{18}H_{14}N_4.2C_6H_3O_7N_3$. Kryställchen. Schmelzp.: 244° (unter Zersetzung).

α-Benzolhydrazochinolin $C_6H_5.NH.NH.C_9H_6N$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 800, Z. 22 v. u.*

1g. Derivate der Basen $C_{10}H_9N$.

4-Benzolhydrazochinaldin *s. Hptw. Bd. IV, S. 800, Z. 15 v. u.*

α-Hydrazolepidin $C_{20}H_{18}N_4$ = $NC_9H_5(CH_3).NH.NH.C_9H_5(CH_3)N$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Chlorlepidin (S. 200) mit Hydrazinhydrat oder α-Lepidylhydrazin (S. 814) (Marckwald, Chain, *B.* 33, 1897). Durch Kochen von α-Azolepidin (S. 1076—1077) mit Salzsäure (Ma., Me.). — Gelbe Kryställchen (aus sehr verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 265—270°. Sehr wenig löslich. Liefert mit Zinkstaub und Salzsäure glatt α-Aminolepidin (Hptw. Bd. IV, S. 982). Wird von salpetriger Säure zu α-Azolepidin oxydirt. — $C_{20}H_{18}N_4.2HCl$. Nädelchen. Schwer löslich in kaltem Wasser unter theilweiser Dissociation.

Benzolhydrazolepidin $C_6H_5.NH.NH.C_9H_5(CH_3).N$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1163, Z. 12 v. o.*

1h. Derivate der Basen $C_{14}H_{11}N$.

Benzolhydrazo-Methylnaphtochinolin $C_{10}H_6<\begin{matrix}C(NH.NH.C_6H_5):CH\\ N{=\!=\!=\!=}C.CH_3\end{matrix}$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1185, Z. 1 v. o.*

Acetylderivat des Benzolhydrazo-Phenyl-oxy-toluoxazols *s. Hptw. Bd. IV, S. 1448 Z. 13 v. u.*

1i. Benzolhydrazo-Phenylisochinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH{=\!=\!=}C.C_6H_5\\ C(NH.NH.C_6H_5):N\end{matrix}$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1188, Z. 19 v. o.*

1k. Benzolhydrazo-Methyldibromdihydropyrimidon

$C_6H_5.NH.NH.C<\begin{matrix}NH{-\!-}CO\\ N.CBr(CH_3)\end{matrix}>CHBr$ *s. S. 903—904.*

1l. Benzolhydrazo-Methyläthylpyrimidon $C_6H_5.NH.NH.C<\begin{matrix}NH{-}CO\\ N.C(CH_3)\end{matrix}>C.C_2H_5$ *siehe* 2-Phenylhydrazino-4-Methyl-5-Aethylpyrimidon(6), *S. 912.*

2. *Hydrazotriazol $C_4H_6N_8$ = $N_3C_2H_2.NH.NH.C_2H_2N_3$ (*S. 1508*). Oxydirt sich bei Gegenwart von Alkali durch Luftsauerstoff glatt zu Azotriazol (Hptw. Bd. IV, S. 1491) unter Bildung von 1 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. Azotriazol (Manchot, *C.* 1900 I, 132).

4a. Benzolhydrazo-Diphenylkyanidin *s. Hptw. Bd. IV, S. 1294.*

XI. *Diazoderivate (*S. 1509—1558*).

Zur Nomenclatur: In der Gruppe von Verbindungen, welche man als aromatische „Diazokörper" zusammenzufassen pflegt, sind nach den heutigen Anschauungen bezüglich der Bindung der beiden Stickstoffatome zwei verschiedene Structurfälle zu unterscheiden: I. $R.N<\begin{matrix}N\\ X\end{matrix}$ (mit N dreifach an N) und II. R.N:N.X. Während die Verbindungen von der Form I als *Diazoniumverbindungen* bezeichnet werden, schlägt Hantzsch (*B.* 33, 2557) vor, die Verbindungen der Form II als *Azokörper* zu benennen; z. B.: $C_6H_5.N:N.CN$ = Benzolazocyanid, $C_6H_5.N:N.CO.C_6H_5$ = Benzolazobenzoyl, $C_6H_5.N:N.SO_2.OH$ = Benzolazosulfonsäure u. s. w.

*Diazotirungsprocess (*S. 1509*). *Geschwindigkeit* des Diazotirungsprocesses: Hantzsch, Schümann, *B.* **32**, 1691; Sch., *B.* **33**, 527. Ueber Diazotirung *hoch halogenirter Anilinbasen* vgl.: Claus, Wallbaum, *J. pr.* [2] **56**, 48.

*Säuresalze der Diazoverbindungen. Diazoniumsalze (*S. 1509*). Historisches über die Erkenntniss der Constitution Ar.N(Ac):N für die Diazoniumsalze siehe: Bamberger, *B.* **32**, 2043, 3633; Hantzsch, *B.* **32**, 3135.

S. 1509, Z. 8 v. u. statt: „153" lies: „53".

Während *Diazoniumchloride*, deren wässerige Lösung farblos ist, auch im festen Zustande farblos sind, sind die entsprechenden *Bromide*, *Jodide* und *Rhodanide* in festem Zustande meist gefärbt und zwar um so tiefer, je explosiver sie sind. Hantzsch (*B.* **33**, 2179) führt diese Färbung darauf zurück, dass in den farbigen festen Haloïdsalzen feste Lösungen von Diazoniumhaloïden R.N(:N).Hlg (farblos) in syn-Diazohaloïden $\begin{matrix}\mathrm{R.N}\\ \ddot{}\\ \mathrm{Hlg.N}\end{matrix}$ (farbig) vorliegen. Farbe und Explosibilität nehmen bei tiefer Temperatur ab, weil die Menge des syn-Diazohaloïds abnimmt (Euler, Ha., *B.* **34**, 4168).

Die Lösungen, die man aus Diazoniumsalzen durch Zersetzung mit der äquivalenten Menge Alkali in der Kälte erhält, enthalten nach Hantzsch, Engler (*B.* **33**, 2147) elektrolytisch dissociirtes *Diazoniumhydrat* [R.N·(:N) + OH′] im Gleichgewicht mit *syn-Diazohydrat* $\begin{matrix}\mathrm{R.N}\\ \ddot{}\\ \mathrm{HO.N}\end{matrix}$ bezw. dem hydratischen Zwischenproduct $\begin{matrix}\mathrm{R.N.OH}\\ \dot{}\\ \mathrm{HO.N.H}\end{matrix}$.

Darstellung und *Eigenschaften* neutraler Diazoniumchloride s. Hirsch, *B.* **30**, 1149. Ueber saure Diazoniumchloride und deren Constitution vgl. H., *B.* **30**, 1153.

Kryoskopisches Verhalten von Diazoniumsalzen in Eisessig vgl.: Ha., Ley, *B.* **31**, 2057.

Die Lösungen der Diazoniumsalze erhalten eine grössere *Haltbarkeit* durch Gegenwart überschüssiger Mineralsäure; sie können dann im Vacuum bei 45° eingeengt werden (Höchster Farbw., D.R.P. 85387; *Frdl.* **IV**, 673). Haltbare Doppelverbindungen erhält man durch Fällung der neutralen oder schwach sauren Diazoniumlösungen mit Zinnsalzen unter Zusatz von Zink- bezw. Thonerde-Salzen und unter Abstumpfung des Säureüberschusses (H. F., D.R.P. 94495; *Frdl.* **IV**, 676). Ueber feste Gemenge von schwefelsauren Diazoniumverbindungen und Bisulfaten als beständige Handelsproducte siehe: Cassella & Co., D.R.P. 97933; *C.* **1898** II, 742. Mit Nitrobenzolsulfonsäure bilden Diazoniumverbindungen weisse, schön krystallisirende, sehr beständige Salze, die aus warmem Wasser umkrystallisirt werden können (Fabr. de Thann et Mulhouse, D.R.P. 88949; *Frdl.* **IV**, 682. Leicht lösliche haltbare Diazo- und Polyazo-Salze liefern die Naphtalindisulfonsäuren (F. de Th. et M., D.R.P. 94280; *C.* **1898** I, 228). Mit arylthiosulfonsauren Salzen setzen sich Diazoniumsalze zu Verbindungen vom Typus $R.SO_2.S.N_2.R^1$ um, welche goldgelb gefärbt, in Wasser unlöslich und beim Liegen in trockener Luft sehr beständig sind (Tröger, Ewers, *J. pr.* [2] **62**, 369); manche dieser Salze zersetzen sich beim Aufbewahren unter Bildung von Schwefel und Azosulfonen (Dybowski, Ha., *B.* **35**, 268).

Ueber *Additionsproducte* von Diazoniumverbindungen mit *Phenolen* und *Essigsäure* vgl.: Ha., *B.* **31**, 2053.

*Metallsalze der Diazoverbindungen, Diazotate (*S. 1509–1510*). Bei der alkalischen Diazotirung, d. h. der Einwirkung von Salpetrigsäureestern und Natriumäthylat gehen die aromatischen Amine in Isodiazotate $R.N_2.ONa$ über (Bamberger, *B.* **33**, 3511). Ueber die *Umlagerung der Diazoverbindungen durch Alkalien in Isodiazotate (*S. 1509, Z. 2–1 v. u.*) vgl.: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 78874, 81134, 81202, 81203, 81206, 84389, 84609; *Frdl.* **IV**, 658–668. Ueber die *Rückverwandlung der Isodiazotate in Diazoniumsalze durch Säuren (*S. 1510, Z. 1–2 v. o.*): B. A.- u. S.-F., D.R.P. 80263, 81791, 83010; *Frdl.* **IV**, 668–671.

Normale Diazotate und Isodiazotate werden durch Benzoylchlorid gleichartig in Nitrosobenzanilide, durch Oxydation gleichartig in Diazobenzolsäuren übergeführt. Vgl.: {Bamberger, *B.* **30**, 214}; Hantzsch, *B.* **30**, 621; **32**, 1718.

Zur Constitution der normalen Diazotate, Isodiazotate und der Diazohydrate (bezw. Nitrosamine) vgl.: Blomstrand, *J. pr.* [2] **55**, 481; Ba., *A.* **313**, 97; H., Schümann, Engler, *B.* **32**, 1703; H., *B.* **32**, 3132; E., *B.* **33**, 2188; H., *A.* **325**, 250.

Antidiazohydrate $\begin{matrix}\mathrm{R.N}\\ \ddot{}\\ \mathrm{N.OH}\end{matrix}$ (die den Isodiazotaten constitutionell entsprechenden Hydroxylverbindungen) und primäre Nitrosamine R.NH.NO stehen zu einander im Verhältniss wie echte Säuren zu Pseudosäuren. Die Nitrosamine sind die stabileren Formen. In einigen Fällen sind aber auch die Antidiazohydrate isolirbar (H., Pohl, *B.* **35**, 2964).

Die *Diazoanhydride $C_6H_5.N_2.O.N_2.C_6H_5$ (*S. 1510*) gehen sehr leicht, schon bei 0°, durch Blausäure in syn-Diazocyanide (s. u.) über. Sie werden durch Benzolsulfinsäure in wässeriger Lösung sehr leicht und rasch in Diazosulfone (S. 1100) umgewandelt (Hantzsch, *B.* **31**, 637). Zur Constitution vgl.: Bamberger, *B.* **31**, 2636 Anm.

*Perhalogenide der Diazoniumverbindungen (*S. 1510*). Diazoniumchloride vereinigen sich mit ClJ oder ClJ-Salzsäure zu mehr oder weniger beständigen Chlorjodadditionsproducten, $R.N_2.Cl, ClJ$: hellgelbe krystallinische Pulver; ziemlich löslich in Alkohol, schwer in Wasser (Fröhlich, D.R.P. 87970; *Frdl.* **IV**, 1101).

Diazocyanide. Es giebt nach Hantzsch 1. *Diazoniumcyanide* [R.N(:N).CN], in denen das Diazonium als ein zusammengesetztes, ammoniumähnliches Metall fungirt; sie sind aber nur in Lösung oder in Form von Doppelverbindungen mit AgCN oder HCN (vgl. Euler, H., *B.* **34**, 4166) bekannt und isomerisiren sich sehr leicht zu syn-Diazocyaniden. 2. *Syn-Diazocyanide* $\left(\begin{matrix}R.N\\ \ddot{}\\ NC.N\end{matrix}\right)$, primär durch Eintragen von Cyankalium in die stets schwach sauer zu haltende Diazoniumsalzlösung gebildet, labil, tiefschmelzend, direct in N_2 und Nitril zerfallend, leicht kuppelnd. 3. *Anti-Diazocyanide* $\left(\begin{matrix}R.N\\ \ddot{}\\ N.CN\end{matrix}\right)$, secundär durch Umlagerung aus den syn-Cyaniden entstehend, stabil, hochschmelzend, nicht direct zersetzlich, nicht oder schwer kuppelnd. Die Unterschiede der syn- und anti-Verbindungen sind nur gradueller, nicht principieller Natur (H., Schultze, *B.* **28**, 671; H., Danziger, *B.* **30**, 2529).

Die Diazoniumsalze liefern, wenn man in ihre schwach saure Lösung KCN einträgt, die syn-Diazocyanide, während bei umgekehrter Reihenfolge, also in alkalischer Lösung, die Blausäureadditionsproducte der anti-Diazocyanide, die Diazoiminocyanide (vgl. auch Gabriel, *B.* **12**, 1638) sich bilden. Diese Regel erleidet Ausnahmen, besonders wenn nicht alle drei möglichen Verbindungen wirklich existiren. Auch sonst erhält man in alkalischer Lösung manchmal intermediär die syn-Diazocyanide, was aus dem tiefen Schmelzpunkt, der Kuppelungsfähigkeit und der orangegelben Färbung der Producte hervorgeht (H., *B.* **31**, 636).

Die syn-Diazocyanide $\begin{matrix}R.N\\ \ddot{}\\ NC.N\end{matrix}$ sind in festem Zustande und in alkoholischer Lösung gefärbt; ihre alkoholische Lösung leitet den elektrischen Strom nicht. Manche syn-Cyanide lösen sich in Wasser farblos auf zu Lösungen, die starkes Leitvermögen zeigen und nach Hantzsch (*B.* **33**, 2161) die Diazoniumcyanide in elektrolytisch dissociirtem Zustande ($R.\dot{N}:N + CN'$) enthalten. Andere syn-Cyanide sind auch in wässeriger Lösung kaum leitend, was darauf hindeutet, dass sie durch Wasser keine constitutive Aenderung erleiden. Zwischen diesen Extremen giebt es Uebergangsglieder, in deren wässeriger Lösung ein Gleichgewicht zwischen dissociirtem Diazoniumcyanid und unverändertem syn-Cyanid anzunehmen ist.

Syn- und anti-Diazocyanide werden von Zinkstaub in saurer Lösung schon bei 0° schnell in Hydrazine übergeführt (H., *B.* **30**, 312). syn-Diazocyanide liefern, wenn man in ihre Lösung Benzolsulfinsäure einträgt, Diazosulfone $R.N:N.SO_2.C_6H_5$; trägt man aber Diazocyanide in die alkoholische Lösung von überschüssiger Benzolsulfinsäure langsam ein, so entstehen aus den syn- wie aus den anti-Cyaniden die gleichen farblosen Additionsproducte $R.N(SO_2.C_6H_5).NH.CN$, aus denen durch Behandlung mit Alkali Benzolsulfinsäure wieder abgespalten wird, indem nur das anti-Cyanid entsteht (H., Glogauer, *B.* **30**, 2548).

Einfluss der Substituenten auf die Configuration und Beständigkeit der Diazocyanide. H., Danziger, *B.* **30**, 2534.

Auch von den Diazosulfonsäuren $Ar.N:N.SO_3H$ existiren zwei Formen, die nach Hantzsch als stereoisomer aufzufassen sind. Das aus Diazoniumsalzen und Kaliumsulfit gemäss der Gleichung $C_6H_5.N_2Cl + K_2SO_3 = C_6H_5.N:N.SO_3K + KCl$ primär entstehende Salz ist das *syn-Diazosulfonat* $\begin{matrix}C_6H_5.N\\ \ddot{}\\ KO_3S.N\end{matrix}$; es ist dunkler, orangefarbig und leichter löslich; es ist labil, sogar explosiv und geht unter gewissen Bedingungen (in Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur) in das anti-Salz über; es verbindet sich augenblicklich mit Phenolen zu Azokörpern. Das *anti-Diazosulfonat* $\begin{matrix}C_6H_5.N\\ \ddot{}\\ N.SO_3K\end{matrix}$ (vgl. E. Fischer, *A.* **190**, 73) ist erheblich schwerer löslich, hat hellgelbe Farbe, ist bei gewöhnlicher Temperatur stabil und versprüht beim Erhitzen nur schwach; es kuppelt weit langsamer mit alkalischer Phenollösung (H., *B.* **27**, 1715, 1726, 2099, 2970, 3527; vgl. dazu Bamberger, *B.* **27**, 2584, 2930).

Syn- und anti-Diazosulfonate werden von Zinkstaub allein oder von Natriumamalgam bei Anwesenheit von Alkali nur langsam angegriffen, durch Zinkstaub in alkalischer Lösung dagegen rasch zu Hydrazinen reducirt (H., *B.* **30**, 342).

Die labile (syn-)Form ist bei ortho-Halogenderivaten verhältnissmässig am beständigsten; auch in der Parastellung erhöht Halogen die Beständigkeit, wenn auch nicht in so hohem Grade, während es in der Metastellung diesen Einfluss nicht ausübt. Alkoholradicale machen die syn-Configuration im Allgemeinen noch labiler; Sulfo- und Nitro-Gruppen üben keinen charakteristischen Einfluss aus. Manche Diazosulfonate können nur in einer einzigen Form — anscheinend der syn-Form — erhalten werden (H., SCHMIEDEL, *B.* **30**, 71).

Diazosulfone, wie $C_6H_5.N:N.SO_2.C_6H_5$, entstehen durch Einwirkung von Benzolsulfinsäure (Spl. Bd. II, S. 66) auf Diazoniumsalze, Diazooxyde, Diazoäther oder Diazocyanide; aus den syn- und anti-Diazocyaniden (S. 1009) entstehen die gleichen Diazosulfone (HANTZSCH, SINGER, *B.* **30**, 312; H., *B.* **31**, 638). Sie sind relativ beständig, indifferent gegen Säuren und Alkalien, besitzen wenig Neigung zur Stickstoff-Abspaltung und kuppeln nicht mit freiem β-Naphtol, wohl aber bei Gegenwart von Alkali. Durch Chlorwasserstoff werden sie in ätherischer Lösung in Diazoniumchlorid und Sulfinsäure gespalten.

Additionsproducte der Diazosulfone mit Benzolsulfinsäure. *B.* Aus Diazoaminoverbindungen (S. 1131 ff.) durch Benzolsulfinsäure:

$$C_6H_5.N:N.NH.C_6H_5 + 2C_6H_5.SO_2H = C_6H_5.N:N.SO_2.C_6H_5 + C_6H_5.NH_3.SO_2.C_6H_5,$$

$$C_6H_5.N:N.SO_2.C_6H_5 + C_6H_5.SO_2H = C_6H_5.N(SO_2.C_6H_5).NH.SO_2.C_6H_5.$$

Die Reaction lässt sich in Benzol- oder Chloroform-Lösung in ihren beiden Phasen verfolgen, sie verläuft rasch in alkoholischer Lösung durch überschüssige Sulfinsäure. Unsymmetrische Diazoaminoverbindungen reagiren dabei einheitlich, wenn beide Componenten erheblich elektrochemisch verschieden sind — p-Bromdiazoaminobenzol liefert nur, p-Nitrodiazoaminobenzol fast nur gewöhnliches Diazosulfon neben p-Brom-(p-Nitro-)Anilin —, sie reagiren zum Theil tautomer, wenn die elektrochemische Differenz nicht so gross ist. p-Toluoldiazoaminobenzol giebt neben Anilin auch p-Toluidin (H., *B.* **31**, 640).

Die „*typischen Diazospaltungen" (Austausch der Diazogruppe gegen andere Gruppen unter Abspaltung des Stickstoffs) (*S. 1510—1513*) beruhen nach HANTZSCH (*B.* **33**, 2517) nicht auf einer directen Zersetzung der Diazoniumverbindungen, sondern verlaufen unter intermediärer Bildung eines syn-Diazokörpers (vgl. dagegen EULER, *A.* **325**, 298).

2) *Austausch von NH_2 gegen H bezw. OR (*S. 1511*). Die normale Umsetzung der Diazoniumsalze mit *Alkoholen* ist die Bildung von Phenoläthern; diese wird aber mit zunehmendem Molekulargewicht des reagirenden Alkohols und mit zunehmender Zahl der in den Benzolrest eingeführten Halogenatome bezw. negativen Gruppen herabgemindert zu Gunsten der Bildung von Kohlenwasserstoffen (H., JOCHEM, *B.* **34**, 3343). Theorie der Spaltung von Diazoniumsalzen durch Alkohol vgl.: H., *B.* **35**, 998.

Zum Mechanismus der **Friedländer'schen Reaction* (*S. 1511, Z. 18—16 v. u.*) s. EIBNER, *B.* **36**, 813.

Aus den Diazoniumsalzen entstehen die Kohlenwasserstoffe meist recht glatt durch Einwirkung von *unterphosphoriger Säure* (MAI, *B.* **35**, 162).

4) *Austausch von NH_2 gegen Cl (*S. 1511—1512*). Zur Theorie der Zersetzungen von Diazoniumverbindungen mit Cuproverbindungen („*Sandmeyer'sche Reactionen*"): H., BLAGDEN, *B.* **33**, 2544. In manchen Fällen entstehen bei der Einwirkung von salzsaurer Kupferchlorürlösung auf Diazoniumlösungen neben den gewünschten Chlorverbindungen als Neben- oder Haupt-Producte Diphenylderivate, z. B. Dinitrodiphenyl aus diazotirtem Nitroanilin (ULLMANN, FORGAN, *B.* **34**, 3802). Statt den Diazokörper mit einer fertigen Lösung von Kupferchlorür zu zersetzen, kann man auch eine Kupferchloridlösung mit Kupferkathode in Gegenwart des Diazokörpers elektrolysiren (VOTOČEK, ZENÍŠEK, *C.* **1899** I, 1145).

Das nach [GATTERMANN (*B.* **23**, 1218)] für die SANDMEYER'schen Reactionen dargestellte Präparat von feuchtem Kupferpulver bildet nach gutem Abpressen, Waschen mit Alkohol und Aether und Trocknen im Vacuum ein dunkelrothes Pulver, das unverändert haltbar ist (PSCHORR, WOLFES, BUCKOW, *B.* **33**, 169 Anm.).

7) *Austausch von NH_2 gegen NO_2 (*S. 1512*). Man setzt die Lösung des Diazoniumsulfats zu einem für sich bereiteten Gemisch von Cuprocuprisulfit mit $NaNO_2$-Lösung (HANTZSCH, BLAGDEN, *B.* **33**, 2553).

11) *Einführung der Phenylgruppe (*S. 1513*). Aromatische Diazoniumsalze zerfallen beim Behandeln mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung entweder in Stickstoff und Azoverbindungen: $2Ar.N_2OH + H_2 = ArN:N.Ar + N_2 + 2H_2O$, oder in Stickstoff und Diphenylderivate: $2Ar.N_2OH + H_2 = Ar.Ar + 2N_2 + 2H_2O$ (VORLÄNDER, MEYER, *A.* **320**, 122).

12) Ueber den Austausch der Diazogruppe durch die Aminogruppe vgl.: Wacker, *B.* **35**, 3920.

13) Austausch von NH_2 gegen SO_2H. Bei der Einwirkung von SO_2 auf Diazoniumsalze (am besten Sulfate) in Gegenwart von Kupferpulver entstehen (meist sehr glatt) Sulfinsäuren (Gattermann, *B.* **32**, 1136; *C.* **1898** II, 196).

*Substitutionsproducte der Diazoverbindungen (*S. 1513*). Die *molekulare Umwandlung der *Haloidderivate* {Hantzsch, *B.* **30**, 2336} tritt bei monobromirten Diazoniumchloriden nicht auf, sondern erst bei dibromirten. Untersuchungen über den Einfluss der Substituenten, der Temperatur, des Lösungsmittels u. s. w. auf die Geschwindigkeit der Umlagerung: s. H., Smythe, *B.* **33**, 505).

Halogenirte Diazoniumrhodanide. Die Monohalogenverbindungen sind gelb, die Dihalogenverbindungen orangegelb, die Trihalogenverbindungen roth. Die Lösungen in Wasser sind farblos. Die o- und p-Halogendiazoniumrhodanide lagern sich mit grösster Leichtigkeit in Rhodandiazoniumhalogenide um, die m-Verbindungen nicht (Hirsch, *B.* **31**, 1253).

Aus *orthomethylirten* Diazoniumsalzen entstehen durch Einwirkung von Alkalien Indazole und Azoderivate der Indazole, z. B. aus Diazomesidin: $(CH_3)_2C_6H_2<\overset{CH}{\underset{N}{\cdot}}>NH$

und $(CH_3)_2C_6H_2<\overset{C[N:N.C_6H_2(CH_3)_3]}{\underset{N}{\cdot}}>NH$ (Bamberger, *A.* **305**, 289).

*Reduction von Diazokörpern (*S. 1513*). *Normale Metalldiazotate und Isodiazotate werden durch Natriumamalgam gleichartig zu Hydrazinen reducirt.* Vgl.: Bamberger, Rongger, *B.* **30**, 215; {Bamberger, *J. pr.* [2] **55**, 487}; Hantzsch, *B.* **30**, 340; **32**, 1719).

Ueber *Diazosulfonsäuren (*S. 1513*) vgl. S. 1099—1100.

Oxydation der Diazoverbindungen. Bei der Oxydation von Diazobenzol mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz oder von $KMnO_4$ entsteht (neben wenig Nitrosobenzol, Azobenzol u. s. w.) Diazobenzolsäure $C_6H_5.N_2O_2H$ (= Phenylnitramin $C_6H_5.NH.NO_2$?, vgl. S. 1108) (Bamberger, Storch, *B.* **26**, 477; B., Landsteiner, *B.* **26**, 485; B., *B.* **27**, 915). Solche *Diazosäuren* oder *Nitramine* entstehen auch durch Einwirkung von Acetanhydrid auf die Nitrate von Aminen (B., *B.* **28**, 399); die Reaction tritt nicht ein beim α- und β-Naphtylaminnitrat; die Ausbeute an Diazosäuren ist um so grösser, je mehr negative Substituenten das verwendete Nitrat enthält (Hoff, *A.* **311**, 99).

Bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure wird Diazobenzolsäure rasch zersetzt unter Bildung von o-Nitranilin, neben wenig p-Nitranilin (B., L., *B.* **26**, 490). Diese Umlagerung der Diazosäuren, sowie ihrer N-Ester in kernnitrirte Amine gelingt meist am besten durch eine bei 0—10° zur Wirkung gelangende Mischung von Eisessig und englischer Schwefelsäure (B., *B.* **30**, 1253).

Verhalten der Diazosäuren bei der Liebermann'schen Reaction: Pinnow, *B.* **30**, 834.

*Kuppelungsreactionen der Diazoverbindungen (*S. 1513—1514*). Isodiazoverbindungen liefern mit Acetessigester in alkoholischer Lösung die gleichen Azoverbindungen wie die Diazoniumverbindungen in essigsaurer Lösung (Bülow, *B.* **31**, 3122).

Diazoverbindungen geben mit alkalischer Lösung von Zuckerarten Farbstoffe, welche nicht zu den Azofarbstoffen gehören und Wolle, Seide und Baumwolle säure-, seifen- und lichtecht gelb bis braun färben (Conrad, v. Motesiczky, D.R.P. 110767; *C.* **1900** II, 546).

Bei der *Einwirkung von Benzoylchlorid (*S. 1514*) + Kupferpulver auf wässerige Diazoniumchloridlösungen entstehen Benzanilid bezw. dessen Homologe (Freundler, *C. r.* **134**, 1509; vgl. Biehringer, Busch, *B.* **35**, 1964).

*Geschwindigkeit der Zersetzung von Diazoverbindungen (*S. 1514*). Vgl. dazu: Cain, Nicoll, *Soc.* **81**, 1412; **83**, 206. Geschwindigkeit der Zersetzung und Einfluss der Substituenten im Benzolkern auf die Stabilität der Diazoniumsalze: Euler, *A.* **325**, 292. Die Geschwindigkeit der Spaltung in Phenol und Stickstoff ist vom Drucke, von der Concentration der Wasserstoffionen und zugesetztem Neutralsalz (bis zu $^1/_1$-normaler Lösung) und von der Natur des Anions unabhängig. In wässerig-alkoholischer Lösung verändern schon geringe Mengen freier Säure Art und Geschwindigkeit der Zersetzung. Von den in den Benzolkern eintretenden Substituenten CH_3, CO_2H, OCH_3 und Br verändern alle, mit Ausnahme von CH_3 in o- und m-Stellung, die Geschwindigkeit der Phenolspaltung (E.).

Einfluss von Substituenten auf die *Lichtempfindlichkeit*: Ruff, Stein, *B.* **34**, 1668.

*Diazoäther (*S. 1514*) sind nach Hantzsch, Wechsler (*A.* **325**, 232) anti-Diazoverbindungen $\begin{matrix}Ar.N\\ \ddot{N}.OR\end{matrix}$. Syn-Diazoäther existiren nicht, da sie spontan in Stickstoff und Phenoläther (bezw. Aldehyd + Kohlenwasserstoff) zerfallen.

A. *Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (*S. 1514–1534*).

I. *Diazobenzol $C_6H_6ON_2$ (*S. 1514–1530*). *B.* Benzoldiazoniumnitrat entsteht aus Diazobenzolsäure (S. 1108) und salpetriger Säure (Bamberger, *B.* **30**, 1248).

Bei der Einwirkung von unterphosphoriger Säure auf Benzoldiazoniumchlorid entstehen Biphenyl (Spl. Bd. II, S. 108) und Benzol, neben geringen Mengen p-Aminophenol (?) und Phenol (Mai, *B.* **35**, 162). Bei der Einwirkung von Cupro-Natrium-Thiosulfat entsteht, neben Phenylsulfid (Spl. Bd. II, S. 475), Benzolazobiphenyl (S. 1029) (Börnstein, *B.* **34**, 3968). Durch Einwirkung von ammoniakalischer Kupferoxydullösung entsteht Azobenzol (Vorländer, Meyer, *A.* **320**, 127). Einwirkung von Kaliumäthylat: Hantzsch, Wechsler, *A.* **325**, 246. Bei der Einwirkung von Nitromethan (Spl. Bd. I, S. 59–60) auf Diazobenzol in alkalischer Lösung entstehen folgende Verbindungen: Nitroformazan (S. 892), Nitroformaldehydphenylhydrazon (zwei Isomere) (S. 1017), Phenylnitroformaldehyd-Phenylhydrazon (S. 1024), Phenyl- und Diphenyl-Nitromethan (Spl. Bd. II, S. 55 und 110), Diphenyl-Benzolazo-Nitromethan (S. 1050), Benzaldehyd, Benzoësäure, Benzophenon und dessen Oxim, Phenylformazan (?), Benzolazoformazan (?), sowie sehr kleine Mengen zweier neutraler Körper mit den Schmelzpp.: 105–106°, bezw. 132° und ein basischer, bei 145° schmelzender Körper (Ba., Schmidt, Levinstein, *B.* **33**, 2043). Benzoldiazoniumchlorid liefert mit Brom- und Chloressigsäure zwei verschiedene Verbindungen $C_{13}H_{11}ON$ (?), mit Cyanessigsäure Formazylcyanid (S. 893) (Wedekind, *B.* **30**, 2995). Durch Einwirkung von Diazobenzol auf Alkylcyanessigester $CN.CHR.CO_2.C_2H_5$ entstehen die Phenylhydrazone von α-Ketonitrilen $CN.CR:N.NH.C_6H_5$, durch Einwirkung auf Acylcyanessigester unter Abspaltung des Acylrestes der „Benzolazocyanessigester" (S. 1051–1052) (Favrel, *Bl.* [3] **27**, 193, 200). Mit β-Aminocrotonsäureäthylester (Spl. Bd. I, S. 663–664) vereinigt sich Diazobenzol in salzsaurer Lösung zu Benzolazoaminocrotonsäureester (S. 461); analog verläuft die Kuppelung mit Methylaminocrotonsäureester (Spl. Bd. I, S. 664); mit Diäthylaminocrotonsäureester (Hptw. Bd. I, S. 1207) entsteht dagegen 1-Phenyl-3-Methyl 3-Diäthylamino-4-Benzolazo-5-Aethoxy-Pyrazolin (S. 1085–1086) (Prager, *B.* **34**, 3600; **36**, 1451). Durch Einwirkung von Zinkäthyl in Aether auf Benzoldiazoniumchlorid entstehen a,a-Aethylphenylhydrazin (S. 422–423), a,b-Diäthylphenylhydrazin (S. 423), s-Diäthylbenzidin (S. 641) und andere Producte (Ba., Tichvinsky, *B.* **35**, 4179). Die Zersetzung mit Phenol führt zur Bildung von p- und o-Oxybiphenyl (Spl. Bd. II, S. 538), Phenyläther (Spl. Bd. II, S. 357) und einer theerigen Masse; mit Brenzcatechin entsteht 3.4-Dioxybiphenyl, o-Oxydiphenyläther und ein nicht unzersetzt destillirbares Oel, während Resorcin kein Biphenylderivat liefert; bei Einwirkung von Hydrochinon entsteht als Hauptproduct p-Oxyphenyläther (Spl. Bd. II, S. 572) und daneben ein Dioxybiphenyl (Norris, Macintire, Corse, *Am.* **29**, 120). Bei der Einwirkung auf Nitrosophenol entsteht 5-Nitroso-2-Oxybiphenyl (Spl. Bd. II, S. 538) und Nitrosooxydiphenylbenzol (Spl. B. II, S. 543), neben harzigen Producten (Borsche, *A.* **312**, 211). Diazobenzol vereinigt sich mit Arylhydrazinen in essigsaurer Lösung zu Diazohydraziden, $C_6H_5.N:N.N(R).NH_2$ (s. S. 1142–1143) (Wohl, Schiff, *B.* **33**, 2742); daneben entstehen Anilin und Diazobenzolimid (S. 786).

*Metallsalze des Diazobenzols, Normale Metallbenzoldiazotate (*S. 1516 bis 1517*). Normales Natriumbenzoldiazotat kann durch Reduction mit Zinnoxydulnatron in Phenylhydrazin übergeführt werden, welch' letzteres mit unverändertem Diazotat unter Bildung von Benzol reagirt (Eibner, *B.* **36**, 813). Kaliumbenzoldiazotat wandelt sich, in absolutem Alkohol gelöst, bei ½-stdg. Stehen in anti-Diazobenzolkalium um; bleibt dagegen unverändert beim Lösen in gesättigter alkoholischer Kaliumäthylatlösung (H., Wec., *A.* **325**, 241); es lagert sich in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur rasch in anti-Diazobenzolkalium um, bleibt aber bei Gegenwart von überschüssigem KHO (conc. Kalilauge) fast unverändert (H., Wec., *A.* **325**, 245).

*Säuresalze des Diazobenzols, Diazoniumsalze und andere Säurederivate des Diazobenzols (*S. 1517–1518*). *Benzoldiazoniumchlorid $C_6H_5.N_2Cl$ (*S. 1517*). *Darst.* Man suspendirt 50 g salzsaures Anilin in der dreifachen Menge Eisessig und versetzt unterhalb + 10° mit etwas mehr als der berechneten Menge Isoamylnitrit; wenn eine Probe mit Natriumacetat keine gelbe Färbung mehr giebt, fällt man

das Diazoniumchlorid durch Aether aus (H., Jochem, *B.* **34**, 3338). Giebt beim Erwärmen mit Methylalkohol fast quantitativ Anisol (Spl. Bd. II, S. 354), auch mit Aethylalkohol überwiegend Phenetol (neben etwas Benzol). Zersetzungsgeschwindigkeit in wässeriger Lösung: H., *B.* **33**, 2529. Bei der Zersetzung durch wenig Wasser (1–5 Mol. H_2O) entsteht über 50% Chlorbenzol. Mit Eisessig entsteht bis 75% Phenylacetat (Spl. Bd. II, S. 360), in Gegenwart von Natriumacetat 100%. Zersetzung in wässeriger Lösung zwischen 20° und 60°: Cain, Nicoll, *Soc.* **81**, 1415. — *$C_6H_5.N_2.Cl_2J$. Hellgelbes krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 80° (unter Zersetzung). Wenig beständig (Fröhlich, D.R.P. 87970; *Frdl.* **IV**, 1102). — *$C_6H_5.N_2.Br$. Liefert bei der Zersetzung mit 1 Mol.-Gew. H_2O über 60% Brombenzol (H., *B.* **33**, 2534). — *$C_6H_5.N_2.NO_3$. *B.* Durch Einleiten von salpetriger Säure in ätherische N-Nitrosophenylhydrazinlösung (S. 422) (Rüdheimer, *B.* **33**, 1718). — $2C_6H_5.N_2.NO_3, Hg(NO_3)_2$. Aus den gemischten conc. Lösungen zunächst als gelbes Oel fallend. Hellgelbe Krystalle. Schmelzp.: 76°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Zersetzlich. Liefert in wässeriger Lösung mit Cu-Pulver fast glatt Nitrobenzol (H., Blagden, *B.* **33**, 2551). — *$C_6H_5.N_2.HSO_4$. *Darst.* Analog dem Chlorid (s. o.) (H., J., *B.* **34**, 3338). Liefert mit KJ bei 0° nur 10%, bei 10° 40% Jodbenzol, im Uebrigen Harz und Phenol (H., *B.* **33**, 2541). — Benzolsulfinsaures Diazobenzol $C_6H_5.N_2.SO_2.C_6H_5$ *s. Hptw. B. IV, S. 1519 und Spl. Bd. IV, S. 1103.* — Benzolthiosulfondiazobenzol $C_{12}H_{10}O_2N_2S_2 = C_6H_5.N_2.S.SO_2.C_6H_5$. *B.* Aus den conc. Lösungen von Benzoldiazoniumchlorid (s. o.) und benzolthiosulfonsaurem Kalium (Hptw. Bd. II, S. 162) bei + 5° (Tröger, Ewers, *J. pr.* [2] **62**, 385). Goldgelbe mikroskopische Nädelchen. Zersetzt sich bei 75°. Nicht ganz löslich in Alkohol und Aether, in CS_2 unter Zersetzung. Reagirt mit alkalischen Resorcinlösungen erst beim Erwärmen. — p-Toluolthiosulfondiazobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_2S_2 = C_6H_5.N_2.S.SO_2.C_6H_4.CH_3$. Hellgelbe, theilweise mikrokrystallinische Masse (Tr., Ew.). Zersetzt sich bei 88–89°. Löslich in CS_2. — α-Naphtalinthiosulfondiazobenzol (vgl. Spl. Bd. II, S. 106) $C_{16}H_{12}O_2N_2S_2 = C_6H_5.N_2.S.SO_2.C_{10}H_7$. Gelbe Krystallnädelchen, die beim Trocknen zerfallen. Zersetzt sich bei 95–96°. Ziemlich löslich in siedendem Alkohol, klar löslich in CS_2 (Tr., Ew.). — β-Naphtalinthiosulfondiazobenzol $C_{16}H_{12}O_2N_2S_2$. Weissgelbe Blättchen, die sich beim Aufbewahren braun färben. Zersetzt sich bei 79–80°. Schwer löslich in kaltem Alkohol (Tr., Ew.).

Isodiazobenzol $C_6H_6.N:N.OH$ (*S. 1518*). *B.* {....(Schraube, Schmidt, *B.* **27**, 522}; D.R.P. 81202; *Frdl.* **IV**, 661). Die Alkalisalze entstehen durch Oxydation von o- oder p-Oxyazoxybenzol (S. 1002) mit $KMnO_4$ in ätzalkalischer Lösung (Bamberger, *B.* **33**, 1957). Isodiazobenzolnatrium entsteht ferner durch Einwirkung von Isoamylnitrit auf Anilin in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (B., Rüst, *B.* **33**, 3511). Aus den Nitrosaminen des o- oder p-Oxybenzylanilins (Spl. Bd. II, S. 426 u. 437), aber nicht aus der m-Verbindung, unter Abspaltung von Oxybenzylalkohol beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge (B., Müller, *A.* **313**, 102).

***Diazobenzolmethyläther** $C_7H_8ON_2 = C_6H_5.N_2.O.CH_3$ (*S. 1518*). *B.* Beim vorsichtigen Zufügen einer Lösung von 0,5 g Natrium in 20 ccm Methylalkohol zu einer auf −10° abgekühlten Lösung von 3,4 g Nitrosoacetanilid (Spl. Bd. II, S. 170) in 100 ccm absolutem Aether (Bamberger, *B.* **30**, 371).

***Säuren** $C_6H_6O_3N_2S$ (*S. 1518–1519*). a) ***Benzolazosulfonsäure, stabile Benzoldiazosulfonsäure, nach Hantzsch anti-Diazobenzolsulfonsäure**

$C_6H_5.N$
$N.SO_3H$

(*S. 1518, Z. 11 v. u. bis S. 1519, Z. 8 v. o.*). — ***Kaliumsalz** $C_6H_5.N_2.SO_3K$. *B.* Man schüttelt eine gesättigte Lösung von 5 g Kaliumsulfit mit 2,5 g Nitrosoacetanilid (Spl. Bd. II, S. 170) in 10 g Aether (Bamberger, *B.* **30**, 371).

b) *Die im Hptw. Bd. IV, S. 1519, Z. 12–19 v. o. aufgeführte Säure ist zu bezeichnen:* **Labile Benzoldiazosulfonsäure, nach Hantzsch syn-Diazobenzolsulfonsäure**

$C_6H_5.N$
$HO_3S.N$

***Benzolsulfinsaures Diazobenzol, Benzoldiazosulfon** $C_{12}H_{10}O_2N_2S = C_6H_5.N_2.SO_2.C_6H_5$ (*S. 1519*). — Verbindung mit Benzolsulfinsäure $C_{18}H_{16}O_4N_2S_2 = C_6H_5.N(SO_2.C_6H_5).NH.SO_2.C_6H_5$. *B.* Aus Diazoaminobenzol und 3 Mol. Benzolsulfinsäure, schnell in alkoholischer Lösung (Hantzsch, *B.* **31**, 640). — Schmelzp.: 175–176°.

Amidartige Derivate des Diazobenzols *s. auch unter Diazoaminoderivaten, Hptw. Bd. IV, S. 1558 ff. und Spl. dazu.*

***Diazobenzolphenylhydrazid** $C_{12}H_{12}N_4 = C_6H_5.N_2.N(NH_2).C_6H_5$ (*S. 1519, Z. 22 v. u. als* Körper $C_{12}H_{12}N_4$ *aufgeführt*). *B.* Aus Phenylhydrazin und Jod in Gegenwart von Bicarbonaten unter Eiskühlung (Stollé, *J. pr.* [2] **66**, 336). — Gelbe Krystalle aus

Aether. Schmelzp.: 71° (unter Zersetzung) (ST.). Dunkelgelbe rechteckige Tafeln (aus CS_2 + 4 Thln. Ligroïn). Schmelzp.: 70–73° (unter Gasentwickelung) (WOHL, SCHIFF, *B.* **33**, 2748). Wird von Al-Amalgam in Aether zu Phenylhydrazin reducirt. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Bisdiazobenzol-Diphenyltetrazon (S. 1148) (W., SCH.).

*Substitutionsproducte des Diazobenzols (*S. 1519–1528*). ***Chlordiazobenzol** $C_6H_5ON_2Cl = C_6H_4Cl.N_2.OH$ (*S. 1519–1520*). a) *o-Derivat (*S. 1519*). o-Chlorbenzoldiazoniumsalze liefern beim Erwärmen mit Methyl- oder Aethyl-Alkohol Chlorbenzol (CAMERON, *Am.* **20**, 236).

S. 1519, Z. 12 v. u. statt: „1 H_2O" lies: „$^1/_2$ H_2O".

— Benzolthiosulfon-o-Diazochlorbenzol $C_{12}H_9O_2N_2ClS_2 = ClC_6H_4.N_2.S.SO_2.C_6H_5$. Weisslichgelber, krystallinischer Körper, der binnen Kurzem weich wird, dann orangeroth und amorph erstarrt. Zersetzt sich bei 87–88° (TRÖGER, EWERS, *J. pr.* [2] **62**, 407). — p-Toluolthiosulfon-o-Diazochlorbenzol $C_{13}H_{11}O_2N_2ClS_2 = ClC_6H_4.N_2.S.SO_2.C_7H_7$. Orangerothes, erstarrendes Oel. Zersetzt sich bei 89–90° (T., E., *J. pr.* [2] **62**, 408).

b) *m-Chlorderivat (*S. 1519*). m-Chlorbenzoldiazoniumsalze liefern beim Erwärmen mit Aethylalkohol Chlorbenzol, mit Methylalkohol m-Chloranisol (Spl. Bd. II, S. 369) (C., *Am.* **20**, 238). — $ClC_6H_4.N_2.Cl_2J$. Schmelzp.: 93° (unter Zersetzung) (FRÖHLICH, D.R.P. 87970; *Frdl.* **IV**, 1102). — Benzolthiosulfon-m-Diazochlorbenzol $C_{12}H_9O_2N_2ClS_2 = ClC_6H_4.N_2.S.SO_2.C_6H_5$. Hellgelbes Krystallpulver. Schmilzt bei 52–53°; zersetzt sich bei 59° (T., E., *J. pr.* [2] **62**, 406).

c) *p-Chlorderivat (*S. 1519–1520*). p-Chlorbenzoldiazoniumsalze liefern beim Erwärmen mit Methylalkohol p-Chloranisol (Spl. Bd. II, S. 369), mit Aethylalkohol Chlorbenzol; aus dem Nitrat entsteht daneben auch 4-Chlor-2-Nitrophenol (Spl. Bd. II, S. 383) (C., *Am.* **20**, 239). — $Cl.C_6H_4.N_2.Cl_2J$. Schmilzt bei 111° unter Zersetzung (F., D.R.P. 87970; *Frdl.* **IV**, 1102). — Cyanide *s. Hptw. Bd. IV, S. 1452–1453.* — *Rhodanid $Cl.C_6H_4.N_2.SCN$. *Darst.* 0,8 g neutrales p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1519, Z. 6 v. u.) in 2 ccm absolutem Alkohol werden bei –8° mit 0,443 g Rhodankalium in 15 ccm absolutem Alkohol vereinigt; das ausgeschiedene KCl wird abfiltrirt und das Filtrat in der Kälte mit absolutem Aether gefällt (HIRSCH, *B.* **31**, 1257). Anscheinend amorphe Masse. — Benzolthiosulfon-p-Diazochlorbenzol $C_{12}H_9O_2N_2ClS_2 = Cl.C_6H_4.N_2.S.SO_2.C_6H_5$. Schwefelgelbes amorphes Pulver. Zersetzt sich bei 99° bis 100° (T., E., *J. pr.* [2] **62**, 403). — p-Toluolthiosulfon-p-Diazochlorbenzol $C_{13}H_{11}O_2N_2ClS_2 = Cl.C_6H_4.N_2.S.SO_2.C_7H_7$. Schwefelgelbes amorphes Pulver. Zersetzt sich bei 106° (T., E.). — α-Naphtalinthiosulfon-p-Diazochlorbenzol $C_{16}H_{11}O_2N_2ClS_2 = Cl.C_6H_4.N_2.S.SO_2.C_{10}H_7$. Gelber Niederschlag. Zersetzt sich bei 116° (T., E.). — β-Naphtalinthiosulfon-p-Diazochlorbenzol $C_{16}H_{11}O_2N_2ClS_2$. Fast weisses, krystallinisches Pulver. Zersetzt sich bei 113–114° (T., E.).

***2,4-Dichlordiazobenzol** $C_6H_3Cl_2.N_2.OH$ (*S. 1520*). Ueber 2,4-Dichlorbenzol-syn-Diazocyanide $C_6H_3Cl_2.N:N.CN$ vgl.: HANTZSCH, DANZIGER, *B.* **30**, 2541.

***2,4,6-Trichlordiazobenzol** $C_6H_2Cl_3.N_2.OH$ (*S. 1520–1521*). 2,4,6-Trichlorbenzoldiazoniumhydroxyd wandelt sich auch in wässeriger Lösung der Salze leicht um in 3,5-Dichlor-2-Diazophenol (S. 1122–1123). Besonders schnell geht die Umwandlung bei den Salzen schwacher Säuren, z. B. dem Acetat und dem Bicarbonat. Neben dem Diazophenol entsteht hierbei noch eine gelbe amorphe, chlorhaltige Substanz, die sich bei 85° zersetzt und in feuchter Athmosphäre Stickstoff abgiebt; sie ist wahrscheinlich ein Oxyazocondensationsproduct (ORTON, *Chem. N.* **87**, 14). — Nitrat $C_6H_2Cl_3.N(NO_3):N$. Farblose Nadeln. Färbt sich an der Luft oder in wässeriger Lösung gelb unter Uebergang in 3,5-Dichlor-o-Diazophenol. — Sulfat $C_6H_2Cl_3.N(SO_4H):N$. Aus 2,4,6-Trichloranilin (Spl. Bd. II, S. 140) durch Diazotirung mit Isoamylnitrit in H_2SO_4-haltigem Eisessig. Farblose Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser.

***Bromdiazobenzol** $C_6H_5ON_2Br = C_6H_4Br.N_2.OH$ (*S. 1521–1522*). a) *o-Bromderivat (*S. 1521*). o-Brombenzoldiazoniumsalze liefern beim Erwärmen mit Methyl- und Aethyl-Alkohol Brombenzol (CAMERON, *Am.* **20**, 241). — $3BrC_6H_4.N_2Cl + HCl$. *B.* Aus o-Bromanilin (Spl. Bd. II, S. 141) durch HCl und Isoamylnitrit in Alkohol und Fällen mit Aether (HANTZSCH, SMYTHE, *B.* **33**, 509).

b) *m-Bromderivat (*S. 1521*). m-Brombenzoldiazoniumsalze liefern beim Erwärmen mit Aethylalkohol Brombenzol (C., *Am.* **20**, 242). — $Br.C_6H_4.N_2.Cl_2J$. Schmilzt bei 93° unter Zersetzung (FRÖHLICH, D.R.P. 87970; *Frdl.* **IV**, 1102). — Benzolthiosulfon-m-Diazobrombenzol $C_{12}H_9O_2N_2BrS_2 = Br.C_6H_4.N_2.S.SO_2.C_6H_5$. Hellgelbes Krystallpulver, das beim Liegen weich und dann wieder fest und amorph wird. Schmilzt bei ca. 60°; zersetzt sich gegen 80° (TRÖGER, EWERS, *J. pr.* [2] **62**, 411).

c) *p-Bromderivat (*S. 1521*). Elektrolytische Leitfähigkeit der Lösung von p-Brombenzoldiazoniumhydrat: H., Engler, *B.* **33**, 2152. p-Brombenzoldiazoniumsalze liefern beim Erwärmen mit Methylalkohol p-Bromanisol (Spl. Bd. II, S. 372), mit Aethylalkohol Brombenzol (C., *Am.* **20**, 243). — *$C_6H_4Br.N_2.Cl$. Ist beim Stehen in wässeriger Lösung sehr beständig (H., *B.* **33**, 2531). Liefert mit Kupferbromür fast nur p-Dibrombenzol (Spl. Bd. II, S. 30) und nur sehr wenig Chlorbrombenzol (H., Blagden, *B.* **33**, 2550). — *$C_6H_4Br.N_2.Br$. Liefert mit Alkohol Brombenzol neben Harz und wenig Bromphenetol (H., *B.* **33**, 2538). Liefert mit Kupferchlorür fast nur p-Chlorbrombenzol (Spl. Bd. II, S. 31) (H., B., *B.* **33**, 2550). — Das *Sulfat setzt sich mit Cuprokaliumnitritlösung glatt zu p-Bromnitrobenzol (Spl. Bd. II, S. 52) um (H., B.). — *$C_6H_4Br.N_2.CN$. a) *Syn-Cyanid. Schmelzp.: 43°. Elektrolytische Leitfähigkeit der Lösungen: H., *B.* **33**, 2176. Die alkoholische Lösung bleibt beim Kochen mit Kupferchlorür in Methylsulfidlösung unverändert, entwickelt aber mit Cu-Pulver stürmisch N_2 unter Bildung von p-Brombenzoësäurenitril (Spl. Bd. II, S. 1223) (H., B., *B.* **33**, 2550). — Benzolthiosulfon-p-Diazobrombenzol $C_6H_4Br.N_2.S.SO_2.C_6H_5$. Schwefelgelgelbes krystallinisches Pulver. Zersetzt sich bei 99—100° (T., E., *J. pr.* [2] **62**, 409). — p-Toluolthiosulfon-p-Diazobrombenzol $BrC_6H_4.N_2.S.SO_2.C_7H_7$. Hellgelbe Nädelchen. Schmilzt bei 111° unter Zersetzung (T., E.). — α-Naphtalinthiosulfon-p-Diazobrombenzol $BrC_6H_4.N_2.S.SO_2.C_{10}H_7$. Gelbes, erhärtendes Oel. Wird beim Liegen harzig, und beim Waschen mit Alkohol fest und amorph. Zersetzt sich bei 105—106° (T., E.). — β-Naphtalinthiosulfon-p-Diazobrombenzol $BrC_6H_4.N_2.S.SO_2.C_{10}H_7$. Gelber krystallinischer Niederschlag. Beständig. Zersetzt sich bei 108—109° (T., E.).

*$C_6H_4Br.N_2.OK$. a) *Normales Salz. *Darst.* Eine 20—25%ige p-Brombenzoldiazoniumchlorid-Lösung wird in die 40 fache Gewichtsmenge 50%iger Kalilauge eingetragen (H., *B.* **30**, 341, 346). — b) *Iso-p-Bromdiazobenzolkalium. Leitfähigkeit: H., Schümann, Engler, *B.* **32**, 1711. Die Lösung reagirt neutral und bleibt bei Zusatz von 1 Aequiv. Mineralsäure neutral (H., Sch., E., *B.* **32**, 1711). — Ueber freies p-Brombenzolantidiazohydrat und p-Bromphenylnitrosamin s. H., Pohl, *B.* **35**, 2968, 2978.

***p-Bromdiazobenzolmethyläther** $C_7H_7ON_2Br = C_6H_4Br.N_2.O.CH_3$ (*S. 1521*). Liefert in ätherischer Lösung beim Verseifen mit conc. wässeriger Kalilauge oder ätherischer Kaliumäthylatlösung bei −5° nur Iso-p-Bromdiazobenzolkalium (s. o.) (H., Wechsler, *A.* **325**, 245a.

) *S. 1521, Z. 3 v. u. statt: „$C_{18}H_{13}Br_3N_3$" lies: „$C_{18}H_{13}Br_3N_5$".*

***Dibromdiazobenzol** $C_6H_3Br_2.N_2.OH$ (*S. 1522*). a) *2,4-Derivat (*S. 1522*). Elektrolytische Leitfähigkeit der Lösung von 2,4-Dibrombenzoldiazoniumhydrat: Hantzsch, Engler, *B.* **33**, 2154. — *$C_6H_3Br_2.N_2Br_3$. *B.* Beim Versetzen des Natriumsalzes der Piperidinazobenzolsulfonsäure (S. 1139) mit 6 Thln. Brom unter Kühlung (Wallach, *C.* **1899** II, 1050).

S. 1522, Z. 25 v. u. statt: „51—52°" lies: „42—43°".

c) *2,6-Derivat (*S. 1522*). — $C_6H_3Br_2.N_2.Cl$. Farblose Nadeln. Färbt sich nach einigem Stehen im Exsiccator gelb unter Umlagerung in Chlordiazoniumbromid; diese Umlagerung geht in Lösung (besonders in Alkoholen) viel schneller von statten als bei dem 2,4-Dibromsalz (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1522, Z. 36—34 v. u.) (H., Smythe, *B.* **33**, 511).

***2,4,6-Tribromdiazobenzol** $C_6H_2Br_3.N_2.OH$ (*S. 1523*). Elektrolytische Leitfähigkeit der Lösung von Tribrombenzoldiazoniumhydrat: Hantzsch, Engler, *B.* **33**, 2155. s-Tribrombenzoldiazoniumhydroxyd verwandelt sich, auch in wässeriger Lösung der Salze, in 3,5-Dibrom-2-Diazophenol (S. 1123), besonders in Gegenwart von Natriumacetat (Orton, *Chem. N.* **87**, 15). — *$C_6H_2Br_3.N_2.Cl.HCl + 4H_2O$. *Darst.* Man löst 1 g Tribromanilin (Spl. Bd. II, S. 141) in absolutem Aether, leitet HCl in geringem Ueberschuss ein und schüttelt mit Isoamylnitrit bei 0° (Ha., Smythe, *B.* **33**, 510). Umlagerungsgeschwindigkeit: Ha., Sm. — *$C_6H_2Br_3.N_2.Br$. Liefert mit Alkohol fast nur 1,3,5-Tribrombenzol (Hptw. Bd. II, S. 58) neben Spuren Tribromphenol-Aethyläther (Hptw. Bd. II, S. 674) (Ha., *B.* **33**, 2517). — *Nitrat. *Weiss*, wird beim Liegen gelb in Folge von Umwandlung in 3,5-Dibrom-2-Diazophenol (O.). Explodirt bei 92—93° (Ha., E., *B.* **33**, 2155). — Rhodanid $C_6H_2Br_3.N_2.S.CN$. *Darst.* Aus Tribrombenzoldiazoniumsulfat (Hptw. Bd. IV, S. 1523, Z. 29 v. u.) und KSCN (je 1 Mol.) in conc. Lösung bei niedriger Temperatur (Hirsch, *B.* **31**, 1263). Rothe, ausserordentlich explosive Nadeln. Liefert mit Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur Tribrombenzol, mit Alkohol bei sehr tiefer Temperatur ein rhodanirtes Rhodanid neben Tribrombenzoldiazoniumbromid (Hptw. Bd. IV, S. 1523, Z. 17—20 v. o.).

Kaliumsalz (anti-Diazotat) $\begin{matrix} Br_3C_6H_2.N \\ \ddot{N}.OK \end{matrix}$. *B.* Durch Eintragen einer verdünnten wässrigen Lösung von Tribrombenzoldiazoniumnitrat (s. o.) in conc. Kalilauge (1:1)

(Ha., Pohl, *B.* **35**, 2973). Weisse flockige Masse, beim Umkrystallisiren aus Kalilauge röthliche Nadeln. Leicht löslich. Zersetzt sich bei höherer Temperatur.

2,4,6-Tribrombenzolantidiazohydrat $\begin{array}{c}Br_3C_6H_2.N\\ \ddot{}\\ N.OH\end{array}$. *B.* Durch Zusatz von Essigsäure zur wässerigen Lösung des Kaliumsalzes (s. o.) bei 0° (Ha., P., *B.* **35**, 2973). — Weisser, sehr unbeständiger Niederschlag. Lagert sich schon bei tiefer Temperatur in das isomere Nitrosamin (s. u.) um, zeigt aber, unter besonderen Vorsichtsmaassregeln abgeschieden, die charakteristischen Reactionen der Antidiazohydrate.

2,4,6-Tribromphenylnitrosamin $C_6H_3ON_2Br_3 = Br_3C_6H_2.NH.NO$. *B.* Aus dem Antidiazohydrat (s. o.), sowie aus Tribromdiazoniumsalzen durch überschüssiges Natriumacetat in wässeriger Lösung (Ha., P., *B.* **35**, 2973). — Orangegelbes amorphes Pulver. Ist relativ beständig. Schmelzp.: 80—85° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in Wasser, sonst leicht löslich. Indifferent gegen Hydroxylreagentien, kuppelt langsam mit β-Naphtol. Wird durch Alkalien in wässeriger Lösung glatt, im festen Zustand unter Verharzung in anti-Diazotat (s. o.) zurückverwandelt, ebenso durch Zusatz einer ätherischen Kaliumäthylatlösung. Sehr wenig löslich und nur partiell in wässerigen Säuren. — Hydrochlorid $Br_3C_6H_2.NH.NO,HCl$. Aus der Lösung des Nitrosamins in Aether, Chloroform oder Eisessig durch trockene Salzsäure. Lichtgelbes Pulver. Zersetzt sich an der Luft und mit Wasser.

Pentabromdiazobenzol $C_6Br_5.N_2.OH$. *B.* Pentabrombenzoldiazoniumsalze entstehen aus Pentabromanilin (Spl. Bd. II, S. 142) durch Lösen in starken Säuren, Versetzen mit Isoamylnitrit und Fällen mit Aether (Hantzsch, Smythe, *B.* **33**, 520). — Chlorid. Auch aus trockenem Aether nicht farblos zu gewinnen. Giebt beim Stehen in Aether mit überschüssiger Salzsäure Trichlordibrombenzol (Spl. Bd. II, S. 31). — Perbromid $C_6Br_5.N_2.Br_3$. Entsteht statt des einfachen Bromids aus Pentabromanilin durch HBr und Isoamylnitrit in Aether bei 15°. Gelbe Krystalle. Verpufft gegen 170°. In Alkohol und Wasser fast ganz unlöslich. Beim Erhitzen, Kochen mit Alkohol und durch NH_3 entsteht Hexabrombenzol (Spl. Bd. II, S. 30), im letzteren Falle neben Pentabrombenzoldiazoimid. — Nitrat. Blätter. In Aether und Wasser fast unlöslich. Verpufft beim Erhitzen. — Sulfat. Giebt beim Kochen mit Alkohol Pentabrombenzol (Spl. Bd. II, S. 30); dasselbe Product entsteht auch durch siedendes Wasser neben harzartigen Substanzen.

2,6-Dibrom-4-Chlordiazobenzol $C_6H_2ClBr_2.N_2.OH$. — $ClBr_2C_6H_2.N_2.Cl + 4H_2O$. *B.* Wird aus salzsaurem Tribromdiazobenzol (S. 1105) beim Waschen mit nicht gekühltem Aether unter intermediärer Gelbfärbung als weisses Salz gewonnen (Hantzsch, *B.* **30**, 2352). Durch Kochen mit sehr verdünntem Alkohol entsteht 1-Chlor-3,5-Dibrombenzol (Spl. Bd. II, S. 31) — $ClBr_2C_6H_2.N_2.Br$. Bildet sich aus salzsaurem Tribromdiazobenzol beim Lösen in Alkohol und sofortigen Fällen mit Aether (H., *B.* **30**, 2350). Gelbes Salz. Die wässerige Lösung liefert beim Erwärmen mit etwas Alkohol Chlordibrombenzol.

***p-Joddiazobenzol** $C_6H_4J.N_2.OH$ (*S. 1523*). — $J.C_6H_4.N_2.Cl_2J$. Schmelzp.: 114° (unter Zersetzung) (Fröhlich, D.R.P. 87970; *Frdl.* **IV**, 1102).

***2,4-Dijoddiazobenzol** $C_6H_3J_2.N_2.OH$ (*S. 1524*). — $J_2C_6H_3.N_2.Cl_2J$. Schmelzp.: 112° (unter Zersetzung) (Fröhlich, D.R.P. 87970; *Frdl.* **IV**, 1102).

***Nitrodiazobenzol** $O_2N.C_6H_4.N_2.OH$ (*S. 1524—1525*). a) *o-Nitroderivat (*S. 1524*). o-Nitrodiazobenzol giebt, mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung behandelt, neben etwas o,o-Dinitroazobenzol (?) hauptsächlich o,o'-Dinitrobiphenyl (Spl. Bd. II, S. 109) (Vorländer, Meyer, *A.* **320**, 133). — *$C_6H_4(NO_2).N_2.Cl$. Zersetzung in wässeriger Lösung: Cain, Nicoll, *Soc.* **81**, 1430. — α-Naphtalinthiosulfon-o-Diazonitrobenzol $NO_2.C_6H_4.N_2.S.SO_2.C_{10}H_7$. Krystallinischer Niederschlag, der sofort verharzt und in einigen Stunden sich zersetzt (Tröger, Ewers, *J. pr.* [2] **62**, 418).

b) *m-Nitroderivat (*S. 1524*). — *$C_6H_4(NO_2).N_2.Cl$. Zersetzung in wässeriger Lösung: C., N., *Soc.* **81**, 1431. — $C_6H_4(NO_2).N_2.Cl_2J$. Schmelzp.: 118° (unter Zersetzung) (Fröhlich, D.R.P. 87970; *Frdl.* **IV**, 1102). — Benzolthiosulfon-m-Diazonitrobenzol $NO_2.C_6H_4.N_2.S.SO_2.C_6H_5$. Oelige, allmählich erstarrende Masse. Zersetzt sich bei 109—110° (T., Ew., *J. pr.* [2] **62**, 415). — p-Toluolthiosulfon-m-Diazonitrobenzol $NO_2.C_6H_4.N_2.S.SO_2.C_6H_4.CH_3$. Oelige allmählich erstarrende Masse. Zersetzt sich bei 92—93° (T., Ew.). — α-Naphtalinsulfonsaures Salz. Orangegefärbte, recht beständige Krystalle, welche sich bei 140—141° zersetzen (Fabr. de Thann et Mulhouse, D.R.P. 92237; *Frdl.* **IV**, 679).

α-Naphtalinthiosulfon-m-Diazonitrobenzol $NO_2.C_6H_4.N_2.S.SO_2.C_{10}H_7$. Amorphes, gelbes Pulver. Wird beim Liegen klebrig, dann fest und orangeroth. Erweicht bei ca. 50°. Zersetzt sich bei 56—57° (T., Ew.). — β-Naphtalinthiosulfon-m-Diazonitrobenzol $NO_2.C_6H_4.N_2.S.SO_2.C_{10}H_7$. Gelbes, amorphes, beim Trocknen verharzendes und sich orange färbendes Pulver. Zersetzt sich bei 56—57° (T., Ew.).

c und d) *p-Nitroderivat (*S. 1524—1525*). Elektrolytische Leitfähigkeit der Lösung von p-Nitrobenzoldiazoniumhydrat: HANTZSCH, ENGLER, *B.* **33**, 2156. Ueberführung von p-Nitrobenzoldiazoniumsalz in haltbare Form: Höchster Farbw., D.R.P. 85887; *Frdl.* **IV**, 673. Verwendung als Wollfarbstoff: KAYSER, *C.* **1903** I, 706. — *p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid $C_6H_4(NO_2).N_2.Cl$. Zersetzung in wässeriger Lösung: C., N., *Soc.* **81**, 1432. — $6[C_6H_4(NO_2).N_2.Cl] + HCl$ vgl.: H., *B.* **30**, 1155. — *$C_6H_4(NO_2).N_2.Cl_2J$. Schmelzp.: 105° (unter Zersetzung) (F., D.R.P. 87970; *Frdl.* **IV**, 1102). — Cyanide *s. Hptw. Bd. IV, S. 1453.* — Benzolthiosulfon-Diazonitrobenzol $O_2N.C_6H_4.N:N.S.SO_2.C_6H_5$. Zähes orangerothes Oel, das in der Kälte zu einem amorphen Pulver erstarrt. Zersetzt sich bei 113° (T., Ew., *J. pr.* [2] **62**, 412). — p-Toluolthiosulfon-p-Diazonitrobenzol $NO_2.C_6H_4.N_2.S.SO_2.C_7H_7$. Orangerothes, allmählich erhärtendes Oel. Zersetzt sich bei 116° (T., Ew.). — α-Naphtalinsulfonsaures Salz. Lässt sich aus Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol bei 50° umkrystallisiren. Gelb. Schmelzp.: 130—131° (Fabr. de Th. et M., D.R.P. 92237; *Frdl.* **IV**, 679; BECKER, D.R.P. 89998; *Frdl.* **IV**, 681). — α-Naphtalinthiosulfon-p-Diazonitrobenzol $NO_2.C_6H_4.N_2.S.SO_2.C_{10}H_7$. Hellgelbes amorphes Pulver. Wird klebrig und dann wieder fest und orangeroth. Zersetzt sich bei 58° (T., Ew.). — β-Naphtalinthiosulfon-p-Diazonitrobenzol $NO_2.C_6H_4.N_2.S.SO_2.C_{10}H_7$. Gelbes amorphes Pulver. Zersetzt sich bei 127° (T., Ew.).

*p-Nitrophenylnitrosamin und Iso-p-Nitrodiazobenzol-Salze (*S. 1524 bis 1525*). Constitution der Metallsalze des Iso-p-Nitrodiazobenzols: $O_2N.C_6H_4.N:N.O.Me$ (H., SCHÜMANN, EN., *B.* **32**, 1710). *B.* {Das Natriumsalz entsteht .... (SCHRAUBE, SCHMIDT, *B.* **27**, 518}; D.R.P. 78874; *Frdl.* **IV**, 658). Durch Eintragen von p-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung (s. o.) in warme Sodalösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 81134; *Frdl.* **IV**, 659). — Wenn man die wässerige Lösung des Natriumsalzes mit Essigsäure oder Mineralsäure fällt, so erhält man als directes Fällungsproduct eine Substanz, die in festem Zustande mit NH_3 unter Bildung des Ammoniumsalzes reagirt, mit Acetylchlorid unter Entwickelung von HCl reagirt und nach HANTZSCH, POHL (*B.* **35**, 2976) als anti-Diazohydrat

$$\begin{matrix} NO_2.C_6H_4.N \\ \ddot{} \\ N.OH \end{matrix}$$

aufzufassen ist. Beim Auflösen in Benzol, Chloroform oder Wasser lagert sich dieses anti-Diazohydrat momentan in das Nitrosamin $NO_2.C_6H_4.NH.NO$ um, welches auch durch Einleiten von CO_2 in die Lösung des Natriumsalzes bei 0° erhalten wird, gelbe, sehr zersetzliche Flocken darstellt und inactiv gegen NH_3 und alle Hydroxylreagentien ist. Bei der Einwirkung von SO_2 auf die kalte alkoholische Lösung des Nitrosamins entsteht p-Nitrophenylazo-p-Nitrophenylsulfon (s. u.) (EKBOM, *B.* **35**, 656). Mit Diazomethan giebt es den p-Nitrodiazobenzolmethyläther (s. u.) (DEGNER, v. PECHMANN, *B.* **30**, 647 Anm.).

*Natriumsalz des Iso-p-Nitrodiazobenzols (Nitrosaminroth) $O_2N.C_6H_4.N:N.O.Na$ (*S. 1525, Z. 1 v. o.*). Leitfähigkeit: H., SCHÜ., EN., *B.* **32**, 1710.

***p-Nitrodiazobenzolmethyläther** $C_7H_7O_3N_3 = NO_2.C_6H_4.N:N.O.CH_3$ (*S. 1525*). Brechungsindices in Lösung: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 373. Refraction und Dispersion in Lösungen: B., *Ph. Ch.* **26**, 53.

p-Nitrobenzolsulfo-p-Nitrodiazobenzol, p-Nitrophenylazo-p-Nitrophenylsulfon $C_{12}H_8O_6N_4S = NO_2.C_6H_4.N:N.SO_2.C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch Einleiten von SO_2 in eine auf −5° bis −6° erhaltene, absolut alkoholische Lösung von p-Nitrophenylnitrosamin (s. o.) (EK., *B.* **35**, 656). Durch Reduciren von p-Nitrobenzolsulfochlorid mit Natriumsulfit und Kuppeln des Products mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid (s. o.) (EK.). — Mikroskopische gelbrothe Nadeln aus Essigester. Zersetzt sich bei 135°. Unlöslich in Aether, Alkoholen, Säuren und Alkalien, schwer löslich in heissem Eisessig und Benzol. Lichtempfindlich. Wird von conc. Salzsäure bei 100° in p-Nitrochlorbenzol, p-Nitrobenzolsulfonsäure und p,p′-Dinitrodiphenyldisulfoxyd gespalten.

***Methyltrinitrodiphenylazoniumhydrat** (*S. 1526*). *Der Artikel ist hier zu streichen; vgl. dagegen S. 364, Z. 1—7 v. o.*

***Verbindung** $C_{13}H_9O_8N_7$ (*S. 1526, Z. 19 v. o.*). *Der Artikel ist hier zu streichen; vgl. dagegen S. 822, Z. 6—13 v. o.*

Diazochlorid aus Dimethyl-p-Phenylendiamin $C_8H_{10}N_3Cl = (CH_3)_2N.C_6H_4.N_2Cl$ oder $(CH_3)_2NCl:C_6H_4<N_2$. Gelbbraunes Pulver. Schwer löslich in Wasser (HANTZSCH, WITZ, *B.* **35**, 896).

***p-Phenylamino-Diazobenzolverbindungen** $C_6H_5.NH.C_6H_4.N_2.X$ (*S. 1527*). — Nitrat $C_6H_5.NH.C_6H_4.N_2.NO_3$. *B.* Durch Einwirkung von NO auf Nitrosodiphenylhydroxylamin (BAMBERGER, BÜSDORF, SAND, *B.* **31**, 1515). Glänzende gelbe Nadeln, die beim Erhitzen schwach verpuffen. — *Sulfat. Constitution: $C_6H_5.NH.C_6H_4.N(:N)SO_4H$ (vgl. H., *B.* **35**, 888). *Darst.*: H., *B.* **35**, 894. Durch Alkali entsteht Chinonphenylimid-

diazid (s. u.). Benzolsulfinsaures Natrium liefert rothe Krystalle vom Schmelzp.: 82° (unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Solventien). — **Cyanid** $C_6H_5.NH.C_6H_4.N:N.CN$. *B.* Aus dem Sulfat (s. o.) und conc. KCN-Lösung (H., W., *B.* **35**, 895). Rothe Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 129°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Flüssigkeiten.

Chinon-Phenylimid-Diazid $C_{12}H_9N_3 = C_6H_5.N:C_6H_4<N_2$. *B.* Aus p-Phenylaminobenzoldiazoniumsulfat (s. o.) durch KOH oder NH_3 (H., W., *B.* **35**, 895). — Graubrauner Niederschlag. Ziemlich explosiv. Wird durch Säuren in eine dunkelgrüne harzige Masse verwandelt.

p-Phenylamino-Diazobenzolsulfonsäure $C_{12}H_{11}O_3N_3S = C_6H_5.NH.C_6H_4.N:N.SO_3H$. *B.* Man erwärmt p-Phenylaminobenzoldiazoniumsulfat (S. 1107—1108) mit conc. Kaliumdisulfitlösung und zersetzt das resultirende Kaliumsalz mit Salzsäure (H., *B.* **35**, 894). — Rothe Prismen. — $K.C_{12}H_{10}O_3N_3S$. Hellgelbes Product. — $Ag\,C_{12}H_{10}O_3N_3S$. Dunkelrother Niederschlag. — $C_{12}H_{11}O_3N_3S.HCl$. Blaugrünes mikrokrystallinisches Pulver.

p-Acetaminobenzoldiazoniumchlorid $C_8H_8ON_3Cl = CH_3.CO.NH.C_6H_4.N_2Cl$. Zersetzung in wässeriger Lösung: CAIN, NICOLL, *Soc.* **81**, 1436.

Diazoderivat des Di-p-aminodiphenylamins *s. Hptw. Bd. IV, S. 1169.*

***1,2-Azimino-3,5-Dinitrobenzol** (*S. 1527*). *Der Artikel ist hier zu streichen. Vgl. dagegen S. 787, Z. 13—16 v. o.*

S. 1527, Z. 8 v. u. statt: „$C_7H_7N_3ClS$" lies: „$C_7H_4N_3ClS$".

***p-Diazoazobenzol** $C_6H_5.N:N.C_6H_4.N_2.OH$ (*S. 1528*). — Das **Chlorzinkdoppelsalz** bildet braune Krystalle, ist in Wasser leicht löslich und trocken gut haltbar (Höchster Farbw., D.R.P. 89437; *Frdl.* **IV**, 675). — **Benzolthiosulfon-p-Diazoazobenzol** $C_6H_5.SO_2.S.N_2.C_6H_4.N_2.C_6H_5$. Schwefelgelber amorpher Niederschlag. Zersetzt sich bei 120° (TRÖGER, EWERS, *J. pr.* [2] **62**, 425). — **p-Toluolthiosulfon-p-Diazoazobenzol** $C_7H_7.SO_2.S.N_2.C_6H_4.N_2.C_6H_5$. Orangegelber amorpher Niederschlag. Zersetzt sich bei 114° (T., E.). — **α-Naphtalinthiosulfon-p-Diazoazobenzol** $C_{10}H_7.SO_2.S.N_2.C_6H_4.N_2.C_6H_5$. Orangerother Niederschlag. Zersetzt sich bei 117,5° (T., E.). — **β-Naphtalinthiosulfon-p-Diazoazobenzol** $C_{10}H_7.SO_2.S.N_2.C_6H_4.N_2.C_6H_5$. Orangegelber amorpher Niederschlag. Zersetzt sich bei 116,5° (T., E.).

Die **Diazoverbindungen des p,p-Diaminoazobenzols und des p-Aminochrysoïdins** werden durch Zusatz von Oxalsäure haltbar (KINZLBERGER, D.R.P. 93109; *Frdl.* **IV**, 686).

***Diazobenzolsäure, Phenylnitramin** $C_6H_6O_2N_2 = C_6H_5.NH.NO_2$ (*S. 1528—1529*). *B.* |.... (BAMBERGER, STORCH, ...|; D.R.P. 70813; *Frdl.* **III**, 995). Entsteht neben anderen Producten bei der Zersetzung von Diazobenzolperbromid (Hptw. Bd. IV, S. 1517) durch Alkali (Höchster Farbw., D.R.P. 77264; *Frdl.* **IV**, 1332). In geringer Menge (der weitaus grösste Theil wird dabei in o- und p-Nitranilin umgelagert) durch Einwirkung von Acetanhydrid auf Anilinnitrat in der Kälte (HOFF, *A.* **311**, 102). — |*Darst.* .... Isodiazobenzolkalium .... Ferricyankalium .... (B., *B.* **27**, 915|; D.R.P. 77397; *Frdl.* **IV**, 1333). Reindarstellung: durch Zersetzung des Baryumsalzes (Hptw. Bd. IV, S. 1529, Z. 1 v. o.) mit eiskalter Normalsalzsäure (BUCHNER, *B.* **35**, 266). — Ist in reinem Zustande haltbar. K bei 25°: 0,0023 (HANTZSCH, *B.* **35**, 266). Brechungsindices in Lösung: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 373; **26**, 59. Ist leicht (durch Natriumamalgam und Zinkstaub) in alkalischer Lösung zu Isodiazobenzol (S. 1103) reducirbar (BAMBERGER, *B.* **30**, 1248). Giebt mit Diazomethan β-Diazobenzolsäuremethylester (Hptw. Bd. IV, S. 1529) (DEGNER, v. PECHMANN, *B.* **30**, 647).

S. 1528, Z. 24 v. u. statt: „427" lies: „477".

Verbindung mit Zinkäthyl $C_6H_6O_2N_2 + 4Zn(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diazobenzolsäure und Zinkäthyl in ätherischer Lösung (HA., *B.* **32**, 1722). — Weiss, krystallinisch.

2,4-Dichlordiazobenzolsäure, 1-Nitroamino-2,4-Dichlorbenzol $C_6H_4O_2N_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2.NH.NO_2$. Blättchen aus Petroleumäther. Nadeln aus Wasser. Schmilzt bei 55—56° zu einer gefärbten Flüssigkeit. Ziemlich löslich in Wasser, löslich in H_2SO_4 mit purpurrother Farbe (ORTON, *Soc.* **81**, 812). Geht in wässeriger oder essigsaurer Lösung, besonders in Gegenwart von Mineralsäure, in 4,6-Dichlor-2-Nitroanilin über. Liefert weder mit Chlor in alkalischer Lösung noch mit Chlorkalk in Eisessig ein N-Chlornitroamin; im ersteren Falle entsteht 4,6-Dichlor-2-Nitroanilin (O., *Soc.* **81**, 968). — $Ba(C_6H_3O_2N_2Cl_2)_2.3\frac{1}{2}H_2O$. Platten.

2,4,6-Trichlordiazobenzolsäure, 1-Nitroamino-2,4,6-Trichlorbenzol $C_6H_3O_2N_2Cl_3 = C_6H_2Cl_3.NH.NO_2$. *B.* Aus 2,4,6-Trichloranilin und HNO_3 in Essigsäure durch Erhitzen (O., *Soc.* **81**, 494). Aus Trichloranilin (15 g) in Eisessig (150 ccm) durch Hinzufügung von HNO_3 (12 ccm) und dann Acetanhydrid (10 ccm) (O., *Soc.* **81**, 810). —

Fleischfarbene Nadeln (aus viel Wasser). Schmelzp.: 135° (unter Zersetzung). Gleicht in seinen Eigenschaften zum Theil der entsprechenden Bromverbindung (s. u.). Die essigsaure, eine Spur H_2SO_4 enthaltende Lösung färbt sich beim Erhitzen carminroth; aus der Lösung lässt sich eine in rothen Platten krystallisirende Verbindung isoliren, die bei 143° unter Zersetzung schmilzt und in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist. — $Ba(C_6H_2O_2N_2Cl_3)_2.H_2O$. Platten. Schwer löslich in kaltem Wasser.

N-Chlorderivat $C_6H_2O_2N_2Cl_4 = C_6H_2Cl_3.NCl.NO_2$. *B.* Aus 1-Nitroamino-2,4,6-Trichlorbenzol (s. o.) durch Chlorkalk in Eisessig oder durch Einwirkung von Chlor auf die wässerige Lösung des Natriumsalzes (O., *Soc.* **81**, 966). — Prismen aus Ligroïn. Schmelzpunkt: 53—54°. Sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Rosafärbung und Entwickelung von Chlor. Geht in alkoholischer Lösung allmählich in 1,3,5-Trichlorbenzol über.

***p-Bromdiazobenzolsäure** $C_6H_5O_2N_2Br = C_6H_4Br.NH.NO_2$ (*S. 1529*). *B.* Aus salpetersaurem p-Bromanilin (Spl. Bd. II, S. 141) und Acetanhydrid in der Kälte (HOFF, *A.* **311**, 106). — Brechungsindices in Lösung: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 373; **26**, 59.

2,4,6-Tribromdiazobenzolsäure, 1-Nitroamino-2,4,6-Tribrombenzol $C_6H_3O_2N_2Br_3 = C_6H_2Br_3.NH.NO_2$. *B.* Aus s-Tribromanilin und HNO_3 in Essigsäure durch kurzes Erhitzen (ORTON, *Soc.* **81**, 493). Aus 1 Thl. 2,4,6-Tribromanilin (Spl. Bd. II, S. 141) in Eisessig (25 Thle.) durch Hinzufügung von Salpetersäure (D: 1,5; 0,75—1 Thl.) und dann Acetanhydrid (0,75—1 Thl.) (O., *Soc.* **81**, 808). — Fleischfarbene Nadeln (aus Wasser oder verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 143—144° (unter Zersetzung). Unlöslich in kaltem Wasser. 1 g löst sich in 1500 ccm heissem Wasser. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, ausser Petroleumäther. Geht in essigsaurer Lösung bei Gegenwart einer Spur Mineralsäure in 2,6-Dibrom-4-Nitranilin (Spl. Bd. II, S. 144) über. — $Na.C_6H_2O_2N_2Br_3$. Weisse Platten. — $Ba(C_6H_2O_2N_2Br_3)_2.H_2O$. Platten. Wird durch Wasser zum kleinen Theil hydrolytisch gespalten. — Silbersalz. Weisses, unlösliches, gegen Licht empfindliches Pulver.

N-Chlorderivat $C_6H_2O_2N_2ClBr_3 = C_6H_2Br_3.NCl.NO_2$. *B.* Aus 1-Nitroamino-2,4,6-Tribrombenzol (s. o.) und Brom in alkalischer Lösung (O., *Soc.* **81**, 967). — Prismen. Schmilzt bei 61° zu rother Flüssigkeit.

N-Methylderivat $C_7H_5O_2N_2Br_3 = C_6H_2Br_3.N(CH_3).NO_2$. *B.* Aus 1-Nitroamino-2,4,6-Tribrombenzol (s. o.) in Methylalkohol und Methyljodid beim Erhitzen (O., *Soc.* **81**, 809). — Nadeln oder Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 95,5°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, schwer in heissem Petroleumäther. Löslich in conc. Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe. Leicht löslich in rauchender Salpetersäure ohne Färbung.

2,3,4,6-Tetrabromdiazobenzolsäure, 1-Nitroamino-2,3,4,6-Tetrabrombenzol $C_6H_2O_2N_2Br_4 = C_6HBr_4.NH.NO_2$. *B.* Aus 2,3,4,6-Tetrabromanilin (Spl. Bd. II, S. 141) in Eisessig durch HNO_3 und Acetanhydrid (O., *Soc.* **81**, 812). — Silberartig glänzende Platten. Schmelzp.: 136° (unter Zersetzung). Löslich in conc. Schwefelsäure mit violetter, in Salpetersäure mit brauner Farbe.

N-Chlorderivat $C_6HO_2N_2ClBr_4 = C_6HBr_4.NCl.NO_2$. Weisse Prismen. Schmelzp.: 61—62° (unter Zersetzung) (O., *Soc.* **81**, 968).

Dichlorbromdiazobenzolsäure $C_6H_3O_2N_2Cl_2Br = C_6H_2Cl_2Br.NH.NO_2$. a) 1-Nitroamino-2,4-Dichlor-6-Brombenzol. Nadeln. Schmelzp.: 137° (unter Zersetzung) (O., *Soc.* **81**, 811).

b) 1-Nitroamino-2,6-Dichlor-4-Brombenzol. Nadeln. Schmelzp.: 137° (unter Zersetzung) (O., *Soc.* **81**, 810). Geht in essigsaurer Lösung nach Zusatz eines Tropfens H_2SO_4 in 2,6-Dichlor-4-Nitranilin (Hptw. Bd. II, S. 321) über.

Chlordibromdiazobenzolsäure $C_6H_3O_2N_2ClBr_2 = C_6H_2ClBr_2.NH.NO_2$. a) 1-Nitroamino-2-Chlor-4,6-Dibrombenzol. Nadeln. Schmelzp.: 137° (unter Zersetzung) (O., *Soc.* **81**, 811). Geht in essigsaurer Lösung nach Zusatz eines Tropfens H_2SO_4 in 2-Chlor-6-Brom-4-Nitranilin über.

b) 1-Nitroamino-4-Chlor-2,6-Dibrombenzol. Nadeln. Schmelzp.: 137° (unter Zersetzung) (O., *Soc.* **81**, 811).

N-Chlorderivat $C_6H_2O_2N_2Cl_2Br_2 = C_6H_2ClBr_2.NCl.NO_2$. *B.* Aus 1-Nitroamino-4-Chlor-2,6-Dibrombenzol (s. o.) durch Chlor in alkalischer oder Chlorkalk in Eisessig-Lösung (O., *Soc.* **81**, 967). — Farblose Prismen. Schmilzt bei 56° zu rother Flüssigkeit.

***Nitrodiazobenzolsäure, Nitrophenylnitramin** $C_6H_5O_4N_3 = O_2N.C_6H_4.NH.NO_2$ (*S. 1529.*) a) *o-Nitrodiazobenzolsäure (*S. 1529—1530*). *B.* Aus salpetersaurem o-Nitranilin (Spl. Bd. II, S. 142) und Acetanhydrid in der Kälte (HOFF, *A.* **311**, 107). — Brechungsindices in Lösung: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 373; **26**, 59. Wird in ätherischer Lösung durch HCl in 2,6-Dinitranilin (Spl. Bd. II, S. 143) umgelagert.

***Methylderivat** $C_7H_7O_4N_3$ (*S. 1529*). a) ***N-Methylderivat, o-Nitrophenyl-Methylnitramin** $NO_2.C_6H_4.N(CH_3).NO_2$ (*S. 1529, Z. 12 v. u.*). *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von o-Nitrophenylnitramin mit Natriummethylat und CH_3J (Pinnow, Oesterreich, *B.* **31**, 2926). — Hellgelbe Prismen. Schmelzp.: 70°. Wird durch Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium in o-Nitromethylanilin (Spl. Bd. II, S. 146) übergeführt.

b) ***m-Nitrodiazobenzolsäure** (*S. 1529*). *B.* Aus salpetersaurem m-Nitranilin (Spl. Bd. II, S. 143) und Acetanhydrid in der Kälte (H., *A.* **311**, 109). — Brechungsindices in Lösung: B., *Ph. Ch.* **22**, 373; **26**, 59. — Wird bei mehrstündigem Kochen mit Eisessig wahrscheinlich in 3,4-Dinitranilin (Schmelzp.: 154°) umgelagert; vielleicht entsteht dabei gleichzeitig auch 2,3-Dinitranilin. — $Pb(C_6H_4O_4N_3)_2$. Weissgelbe Nadeln (aus siedendem Wasser). — $Ag.C_6H_4O_4N_3$. Nadeln (aus siedendem Wasser).

c) ***p-Nitrodiazobenzolsäure** (*S. 1529–1530*). *B.* Bei Einwirkung von N_2O_3 auf p-Nitranilin (Spl. Bd. II, S. 143) (H., *A.* **311**, 98). Aus salpetersaurem p-Nitranilin und Acetanhydrid in der Kälte (H., *A.* **311**, 107). — Brechungsindices in Lösung: B., *Ph. Ch.* **22**, 373; **26**, 59. Zeigt keine Gelbfärbung beim Aufkochen mit Mineralsäuren. Wird durch ein Gemisch von Eisessig und conc. Schwefelsäure bei 0° allmählich in 2,4-Dinitranilin (Spl. Bd. II, S. 143) umgelagert.

***Methylderivat** $C_7H_7O_4N_3$ (*S. 1530*). a) ***N-Methylderivat** $O_2N.C_6H_4.N(CH_3).NO_2$ (*S. 1530, Z. 1 v. o.*). *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes vom p-Nitrophenylnitramin (Hptw. Bd. IV, S. 1529, Z. 2 v. u.) mit CH_3J und $CH_3.OH$ (P., *B.* **30**, 837). — Hellgelbe Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 141,5–142,5°. Schwer löslich in Ligroïn, sonst leicht löslich. Wird durch alkoholisches Schwefelammon in p-Nitromethylanilin (Spl. Bd. II, S. 147, Z. 1 v. o.) übergeführt (P., Oe., *B.* **31**, 2926).

2,4,6-Tinitrodiazobenzolsäure $C_6H_3O_8N_5 = C_6H_2(NO_2)_3(NH.NO_2)$. **N-Methylderivat, Trinitrophenyl-Methylnitramin** $C_7H_5O_8N_5 = C_6H_2(NO_2)_3^{2,4,6}[N(CH_3).NO_2]^1$. *B.* Durch Nitriren von o- oder p-Nitromethylanilin (Spl. Bd. II, S. 146, 147), von 5-Nitro-2-Methylaminobenzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1282) oder von p-Methylaminobenzoësäure (Blanksma, *R.* **21**, 271, 272, 275). — Schmelzp.: 102°.

N-Aethylderivat $C_6H_2(NO_2)_3.N(C_2H_5).NO_2$ *s.* **Tetranitroäthylanilin** *Hptw. Bd. II, S. 333.*

N-Propylderivat *s.* **Propyltrinitrophenylnitramin** *Hptw. Bd. II, S. 335.*

N-Isobutylderivat *s.* **Isobutyltrinitrophenylnitramin** *s. Hptw. Bd. II, S. 336.*

N-Methylderivat der 2,3,4,6-Tetranitrodiazobenzolsäure $C_6H(NO_2)_4.N(CH_3).NO_2$ *s.* **2,3,4,6-Tetranitrophenylmethylnitramin** *Hptw. Bd. II, S. 326.*

N-Methylderivat der Pentanitrodiazobenzolsäure, Pentanitrophenyl-Methylnitramin $C_7H_3O_{12}N_7 = C_6(NO_2)_5.N(CH_3).NO_2$. *B.* Durch Nitriren eines durch Erwärmen von 3,5-Dinitranilin (Hptw. Bd. II, S. 319) mit CH_3J im Rohr bereiteten Gemisches von Dinitromonomethyl- und Dinitrodimethyl-Anilin (Bl., *R* **21**, 266). — Fast farblose Krystalle (aus Chloroform). Schmelzp.: 132° (unter Gasentwickelung). Detonirt beim Erhitzen auf einem Pt-Plättchen. Wird durch siedendes Wasser in ein 2 OH-Gruppen enthaltendes Phenol umgewandelt.

***4-Chlor-2-Nitrodiazobenzolsäure** $C_6H_4O_4N_3Cl = C_6H_3Cl(NO_2)(NH.NO_2)$ (*S. 1530*). *B.* Bei Einwirkung von Acetanhydrid in der Kälte auf salpetersaures p-Chloranilin (Hptw. Bd. II, S. 315) oder salpetersaures 4-Chlor-2-Nitranilin (Spl. Bd. II, S. 144) (Hoff, *A.* **311**, 114). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 107–108°.

N-Methylderivat der 4-Chlor-2,6-Dinitrodiazobenzolsäure, 4-Chlor-2,6-dinitrophenyl-Methylnitramin $C_7H_5O_6N_4Cl = C_6H_2Cl(NO_2)_2[N(CH_3).NO_2]$. *B.* Durch Nitriren von 4-Chlor-2-Nitromethylanilin (Spl. Bd. II, S. 147) (Bl., *R.* **21**, 274). — Schmelzpunkt: 100°.

4-Chlor-2,6-dinitrophenyl-Aethylnitramin $C_8H_7O_6N_4Cl = C_6H_2Cl(NO_2)_2[N(C_2H_5).NO_2]$. *B.* Analog der Methylverbindung (s. o.) (Bl., *R.* **21**, 274). — Schmelzp.: 76°.

4,5-Dichlor-2,6-dinitrophenyl-Methylnitramin $C_7H_4O_6N_4Cl_2 = C_6HCl_2(NO_2)_2[N(CH_3).NO_2]$. *B.* Aus 4,5-Dichlor-2-Nitromethylanilin durch Salpetersäure (D. 1,52) (Bl., *R.* **21**, 420). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 121°.

3-Chlor-2,4,6-trinitrophenyl-Methylnitramin $C_7H_4O_8N_5Cl = C_6HCl(NO_2)_3[N(CH_3).NO_2]$. *B.* Durch Nitriren von 3-Chlor-6-Nitromethylanilin (Bl., *R.* **21**, 276). — Gelbe Krystalle (aus Chloroform). Schmelzp.: 119°. Liefert mit Methylamin Methylaminotrinitrophenyl-Methylnitramin (vgl. S. 1111).

2,4-Dibrom-6-Nitrodiazobenzolsäure, 1-Nitroamino-2,4-Dibrom-6-Nitrobenzol $C_6H_3O_4N_3Br_2 = C_6H_2Br_2(NO_2).NH.NO_2$. *B.* Aus 2,4-Dibrom-6-Nitroanilin (Spl. Bd. II, S. 144) in Eisessig durch HNO_3 und Acetanhydrid (Orton, *Soc.* **81**, 811). — Orangefarbene Prismen (aus Chloroform + Petroleumäther). Schmelzp.: 91–92°. Bildet mit Aceton ein Oel, das durch Wasser nicht zersetzt wird. Die Lösung in conc. Alkali kann

ohne Zersetzung gekocht werden. — $Ba(C_6H_2O_4N_3Br_2)_2.H_2O$. Gelbe Platten. Ziemlich löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser.

N-Methylderivat $C_7H_5O_4N_3Br_2$ = $C_6H_2Br_2(NO_2)[N(CH_3).NO_2]$. *B.* Durch Nitriren von 2,4-Dibrom-6-Nitromethylanilin (Bl., *R.* **21**, 278). — Schmelzp.: 90°.

N-Methylderivat der 2,6-Dibrom-4-Nitrodiazobenzolsäure $C_7H_5O_4N_3Br_2$ = $C_6H_2Br_2(NO_2)[N(CH_3).NO_2]^{1}$. *B.* Durch Nitriren von 2,6-Dibrom-4-Nitromethylanilin (Bl., *R.* **21**, 271). — Schmelzp.: 84°.

2,4,6-Tribrom-3-Nitrodiazobenzolsäure $C_6H_2O_4N_3Br_3$ = $NO_2.C_6HBr_3.NH.NO_2$. Dunkelgelbe vierseitige Prismen (aus Chloroform + Petroleumäther). Schmelzp.: 108—109° (unter Zersetzung) (O., *Soc.* **81**, 812). Bildet weder mit H_2SO_4 noch HNO_3 eine gefärbte Lösung.

2-Brom-4,6-dinitrophenyl-Methylnitramin $C_7H_5O_6N_4Br$ = $C_6H_2Br(NO_2)_2[N(CH_3).NO_2]$. *B.* Durch Nitriren von 2-Brom-4-Nitromethylanilin oder von 2-Brom-4,6-Dinitromethylanilin (Bl., *R.* **21**, 271). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 125°.

4-Brom-2,6-dinitrophenyl-Methylnitramin $C_7H_5O_6N_4Br$ = $C_6H_2Br(NO_2)_2[N(CH_3).NO_2]$. *B.* Durch Nitriren von 4-Brom-2-Nitromethylanilin (Spl. Bd. II, S. 148) (Bl., *R.* **21**, 278). — Schmelzp.: 110°.

4-Brom-2,6-dinitrophenyl-Aethylnitramin $C_8H_7O_6N_4Br$ = $C_6H_2Br(NO_2)_2[N(C_2H_5).NO_2]$. *B.* Durch Nitriren von 4-Brom-2-Nitroäthylanilin (Bl., *R.* **21**, 273). Schmelzp.: 85°.

3,4-Dibrom-2,6-dinitrophenyl-Methylnitramin $C_7H_4O_6N_4Br_2$ = $C_6HBr_2(NO_2)_2[N(CH_3).NO_2]$. *B.* Aus 4,5-Dibrom-2-Nitromethylanilin durch Einwirkung von Salpetersäure (D: 1,52) (Bl., *R.* **21**, 415). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 140°. Liefert mit Methylamin 4-Brom-5-methylamino-2,6-dinitrophenyl-Methylnitramin (s. u.).

3,4-Dibrom-2,6-dinitrophenyl-Aethylnitramin $C_8H_6O_6N_4Br_2$ = $C_6HBr_2(NO_2)_2[N(C_2H_5).NO_2]$. *B.* Durch Nitriren von 4,5-Dibrom-2-Nitroäthylanilin (Bl., *R.* **21**, 416). — Farblos. Schmelzp.: 106°.

3-Brom-2,4,6-trinitrophenyl-Methylnitramin $C_7H_4O_8N_5Br$ = $C_6HBr(NO_2)_3[N(CH_3).NO_2]$. *B.* Durch Nitriren von 5-Brom-2-Nitromethylanilin (Bl., *R.* **21**, 278). — Farblose Krystalle (aus Chloroform). Schmelzp.: 127°. Liefert mit Methylamin Methylaminotrinitrophenyl-Methylnitramin (vgl. unten).

3-Methylamino-2,4,6-trinitrophenyl-Methylnitramin $CH_3.NH.C_6H(NO_2)_3.N(CH_3).NO_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 570, Z. 9 v. u.*

4-Brom-3-methylamino-2,6-dinitrophenyl-Methylnitramin $C_8H_8O_6N_5Br$ = $C_6HBr(NO_2)_2(NH.CH_3)[N(CH_3).NO_2]$. *B.* Aus 3,4-Dibrom-2,6-dinitrophenyl-Methylnitramin (s. o.) und Methylamin in Alkohol (Blanksma, *R.* **21**, 415). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 179°. Liefert beim Nitriren 4-Brom-2,6-dinitrophenylen-1,3-Bismethylnitramin (s. u).

2,4,6-Trinitrophenylen-1,3-Bismethylnitramin $C_6H(NO_2)_3[N(CH_3).NO_2]_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S 570, Z. 4 v. u. und Spl. Bd. IV, S. 370.*

2,4,6-Trinitrophenylen-1,3-Bisäthylnitramin $C_{10}H_{11}O_{10}N_7$ = $C_6H(NO_2)_3^{2,4,6}[N(C_2H_5).NO_2]_2^{1,3}$. *B.* Durch Nitriren von 2,4,6-Trinitro-N,N-Diäthyl-m-Phenylendiamin (S. 371) (Bl., *R.* **21**, 326). — Farblose Krystalle. Schmelzpunkt: 165°.

4-Brom-2,6-dinitrophenylen-1,3-Bismethylnitramin $C_8H_7O_8N_6Br$ =
B. Durch Nitriren von 4-Brom-3-methylamino-2,6-dinitrophenyl-Methylnitramin (s. o.) mit Salpetersäure (D: 1,52) (Bl., *R.* **21**, 415). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 173° (unter Zersetzung).

NO_2
Br·⬡·$N(CH_3).NO_2$
NO_2
$N(CH_3).NO_2$

2. *Diazoverbindungen $C_7H_7.N_2.OH$ (*S. 1530—1533*).

1) ***o-Diazotoluol*** $CH_3.C_6H_4.N_2.OH$ (*S. 1530*). o-Diazotoluol liefert beim Eintragen in Natronlauge bei —10° bis —5° einen harzigen Niederschlag, der an Salzsäure Indazol abgiebt und darauf an Aether o-Toluolazoindazol (Bamberger, Goldberger, *A.* **305**, 339). o-Diazotoluol giebt, mit m-Toluidin gekuppelt, einen Niederschlag von o-Toluolazo-m-Toluidin (S. 1019) und m-o-Diazoaminotoluol (S. 1134); die Menge des letzteren wird in Pyridinlösung am grössten (Meisner, *J. pr.* [2] **65**, 447). Mit p-Toluidin in Gegenwart von Natriumbicarbonat entsteht sehr wenig o p Diazoaminotoluol (S. 1134), in Gegenwart von Natriumacetat entsteht etwas mehr von dieser Verbindung; daneben bilden sich als secundäre Producte: o-Kresol-Disazo-o-toluol, o-Toluolazo-o-Kresol und p-Toluolazo-o-Kresol; o-Toluolazo-p-Toluidin entsteht nicht (M., *J. pr.* [2] **65**, 428). o-Diazotoluol reagirt nicht mit Anthranilsäure unter Bildung eines Diazoaminokörpers (im Gegensatz zum m- und p-Diazotoluol) (M., *J. pr.* [2] **63**, 296). — *$C_7H_7.N_2Cl$. Zersetzung in wässeriger Lösung: Cain, Nicoll, *Soc.* **81**, 1422. — $C_7H_7.N_2.Cl_2J$. Schmelzp.: 75° (unter Zer-

setzung) (Fröhlich, D.R.P. 87970; *Frdl.* IV, 1102). — *$C_7H_7.N_2.NO_3$. *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Quecksilber-o-ditolyl (Hptw. Bd. IV, S. 1710) in kaltem $CHCl_3$, neben o-Tolylquecksilbernitrat (Spl. zu Bd. IV, S. 1710) und etwas o-Nitrosotoluol (Kunz, *B.* **31**, 1530). — Benzolthiosulfon-o-Diazotoluol $C_6H_4(CH_3).N_2.S.SO_2.C_6H_5$. *B.* Aus o-Toluoldiazoniumchlorid und benzolthiosulfonsaurem Kalium (Tröger, Ewers, *J. pr.* [2] **62**, 391). Dunkel orangefarbenes, amorphes Pulver. Schmelzp.: 52°. Zersetzt sich bei 55°. Färbt sich beim Trocknen braun. — p-Toluolthiosulfon-o-Diazotoluol $C_7H_7.N_2.S.SO_2.C_7H_7$. Gelbbraunes amorphes Pulver. Zersetzt sich bei 79° (T., E.). — α-Naphtalinthiosulfon-o-Diazotoluol $C_7H_7.N_2.S.SO_2.C_{10}H_7$. Gelber krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich bei 86,5° (T., E.). — β-Naphtalinthiosulfon-o-Diazotoluol $C_7H_7.N_2.S.SO_2.C_{10}H_7$. Gelbe Krystallnadeln. Schmelzp.: 92,5° (T., E.).

S. 1530, Z. 26 v. u. statt: „Anwesenheit" lies: „Abwesenheit".

5-Nitro-2-Diazotoluol $C_7H_7O_3N_3 = (CH_3)^1C_6H_3(NO_2)^5(N_2.OH)^2$. — $C_7H_6O_2N_2.NO_3$. Strohgelbe Nadeln. Verpufft bei 97° (Bamberger, *B.* **28**, 241 Anm. 2).

5-p-Aethoxyphenylamino-2-Diazotoluol. *Salze s. Hptw. Bd. IV, S. 1548, Z. 12—15 v. o.*

4-Acetamino-2-Diazotoluol. *Salze s. Hptw. Bd. IV, S. 1531, Z. 9 v. u. bis S. 1532, Z. 2 v. o. und Berichtigung dazu im Spl. Bd. IV, S. 1113.*

2) ****m-Diazotoluol*** $CH_3.C_6H_4.N_2.OH$ (*S. 1530*). m-Diazotoluol giebt, in wässeriger Lösung mit m-Toluidin gekuppelt, zu je 50% Diazoamino- und Aminoazo-Verbindung, in Pyridinlösung erhält man hauptsächlich die erstere. Mit o-Toluidin entsteht wenig m-Toluolazo-o-Toluidin (S. 1020) und viel m-o-Diazoaminotoluol (S. 1134) (Mehner, *J. pr.* [2] **65**, 442). — m-Toluoldiazoniumchlorid. Zersetzung in wässeriger Lösung: Cain, Nicoll, *Soc.* **81**, 1424.

2,4,6-Tribrom-m-Diazotoluol $(CH_3)^1C_6HBr_3^{2,4,6}(N_2.OH)^3$. — 2,4,6-Tribrom-m-Toluoldiazoniumchlorid $CH_3.C_6HBr_3.N_2Cl.HCl + 4H_2O$. *Darst.* Aus 2,4,6-Tribrom-3-Toluidin (Hptw. Bd. II, S. 475) in Aether durch HCl und Isoamylnitrit bei 0°, oder in wässeriger Lösung aus dem entsprechenden Sulfat durch $BaCl_2$ (Hantzsch, Smythe, *B.* **33**, 515). Reinweisse Substanz. Verändert sich in festem Zustande schon nach kurzer Zeit unter Bildung von Chlordiazoniumbromid; diese Umlagerung findet in Wasser auch bei 100° nur langsam statt, in alkoholischen Lösungen schnell, aber langsamer als bei dem Benzolderivat (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1523, Z. 4—6 v. o.).

3) ****p-Diazotoluol*** $CH_3.C_6H_4.N_2.OH$ (*S. 1530—1532*). p-Diazotoluol liefert mit o-Toluidin in Gegenwart von Natriumacetat ein gelbes Oel, das p-Toluolazo-o-Toluidin (S. 1020) und als Hauptproduct o-p-Diazoaminotoluol (S. 1134) enthält; nebenher entsteht p-Toluolazo-o-Kresol (S. 1041); in Gegenwart von Natriumbicarbonat erhält man hauptsächlich p-Toluolazo-o-Toluidin und aus der wässerigen Flüssigkeit o-Kresol-Disazo-p-Toluol (S. 1041) und p-Toluolazo-p-Kresol (S. 1041) (Mehner, *J. pr.* [2] **65**, 434). — *$C_7H_7.N_2Cl$. Die Zersetzung durch Wasser verläuft erheblich langsamer als beim Benzoldiazoniumchlorid (Hantzsch, *B.* **33**, 2517; Cain, Nicoll, *Soc.* **81**, 1426). Reagirt mit KJ-Lösung bei 0° langsam, bei Zimmertemperatur entsteht 84% p-Jodtoluol (Spl. Bd. II, S. 37) (H.). — $C_7H_7.N_2.Cl_2J$. *B.* Durch Einfliessenlassen von 110 Thln. einer Lösung von Chlorjodsalzsäure (mit 12,7 Thln. Jod) zur Lösung von 10,7 Thln. diazotirtem p-Toluidin in 100 Thln. Wasser (Fröhlich, D.R.P. 87970; *Frdl.* IV, 1101). Goldgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 110° (unter Zersetzung). Nicht explosiv. Liefert beim Kochen mit Wasser Kresol (Spl. Bd. II, S. 432) und Jodkresol. — *$C_7H_7.N_2.NO_3$. *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Quecksilber-p-ditolyl (Hptw. Bd. IV, S. 1711) in kaltem $CHCl_3$, neben p-Tolylquecksilbernitrat und p-Nitrosotoluol (Spl. Bd. II, S. 45—46) (Kunz, *B.* **31**, 1528). — Benzolthiosulfon-p-Diazotoluol $C_6H_5.SO_2.S.N_2.C_7H_7$. Gelbes Krystallpulver. Zersetzt sich bei 80°. Unvollständig löslich in Alkohol (Tröger, Ewers, *J. pr.* [2] **62**, 388). — p-Toluolthiosulfon-p-Diazotoluol $C_7H_7.SO_2.S.N_2.C_7H_7$. Gelbes krystallinisches Pulver, das allmählich zerfällt. Zersetzt sich bei 93°. Löslich in Alkohol (T., E.). — α-Naphtalinthiosulfon-p-Diazotoluol $C_{10}H_7.SO_2.S.N_2.C_7H_7$. Gelbe Nädelchen. Zersetzt sich gegen 115° (T., E.). — β-Naphtalinthiosulfon-p-Diazotoluol $C_{10}H_7.SO_2.S.N_2.C_7H_7$. Weisses Krystallpulver. Wird beim Trocknen theilweise amorph und gelb (vgl. dazu Dybowski, H., *B.* **35**, 268). Zersetzt sich bei 92° (T., E.).

***3,5-Dibrom-p-Diazotoluol** $(CH_3)^1C_6H_2Br_2^{3,5}(N_2.OH)^4$ (*S. 1531*). — *$C_7H_5Br_2N_2Cl$. Umlagerung in Chlordiazoniumbromid: Hantzsch, Smythe, *B.* **33**, 512. — Rhodanid $CH_3.C_6H_2Br_2.N_2.SCN$. *B.* Aus dem entsprechenden Sulfat und Rhodankalium (Hirsch, *B.* **31**, 1262). Orangefarbene Krystallmasse. Lagert sich in Berührung mit kaltem Alkohol in zwei Producte (Explosionspunkte 58° bezw. 94°) um, deren eines (Schmelzp.: 58°) ein rhodanirtes Rhodanid ist.

Anti-3,5-Dibrom-p-diazotoluol-Kalium $C_7H_5ON_2Br_2K = (CH_3)^1C_6H_2Br_2^{3,5}.N^4$: N.OK.
B. Analog dem Kaliumsalz des 2,4,6-Tribromdiazobenzols (S. 1105—1106) (HA., POHL, *B.* **35**, 2976). — Weisse Nadeln (aus 70° warmer verdünnter Kalilauge). Ziemlich beständig

***Bis-p-diazotoluolamid** $C_{14}H_{15}N_5 = (CH_3.C_6H_4.N:N)_2NH$ (*S. 1531*). *B.* Beim Eintragen von Diazotoluolanhydrid (Hptw. Bd. IV, S. 1531) in überschüssiges conc. Ammoniak unter Kühlung (BAMBERGER, *B.* **29**, 459). — Verpufft bei 79°.

Nitrosomethyl-2-Nitrobenzol-4-Diazoniumchlorid $ON.CH_2.C_6H_3(NO_2).N_2Cl$ *s. Hptw. Bd. III, S. 51, Z. 11—4 v. u.*

S. 1532, Z. 1 v. o. statt: „Eisessig" lies: „Essigsäureanhydrid".

4) ***1¹-Diazotoluol, Benzylazosäure*** $C_6H_5.CH_2.N_2.OH$. — **Kaliumsalz** $C_7H_9O_2N_2K = C_6H_5.CH_2.N:N.OK + H_2O$. *B.* Aus Nitrosobenzylurethan (Spl. Bd. II, S. 296) und conc. Kalilauge (HANTZSCH, LEHMANN, *B.* **35**, 903). Weiss. Sehr empfindlich gegen feuchte Luft. Zerfällt mit Wasser vorwiegend in Kali und Phenyldiazomethan (s. u.), theilweise auch in Benzylalkohol und Stickstoff. — **Alkoholat des Kaliumsalzes** $C_6H_5.CH_2.N:N.OK + C_2H_6O$. *B.* Aus Nitrosobenzylurethan und ätherischer KOC_2H_5-Lösung (H., L., *B.* **35**, 903). Weisses Krystallmehl.

Anhydroverbindung, Phenyldiazomethan $C_7H_6N_2 = C_6H_5.CH<N_2$. *B.* Aus benzylazosaurem Kalium (s. o.) und H_2O oder aus Nitrosobenzylurethan (Spl. Bd. II, S. 296) und der 5—6-fachen Menge conc. Kalilauge (H., L., *B.* **35**, 903). — Rothbraunes Oel von schwachem Geruch. Wenig flüchtig. Verpufft bei schnellem Erhitzen. Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck grösstentheils unter Bildung von Stilben (Spl. Bd. II, S. 117—118). Wird durch Wasser in Benzylalkohol, durch Alkohol in Aethylbenzyläther (Spl. Bd. II, S. 636) verwandelt. Wird durch verdünnte Säuren unter Stickstoffentwickelung entfärbt und hierbei durch HCl in Benzylchlorid, durch H_2SO_4 in Benzylalkohol übergeführt.

***Diazotoluolsäure** $C_7H_8O_2N_2 = CH_3.C_6H_4.NH.NO_2$ (*S. 1532—1533*). a) *o-Derivat (*S. 1532*). *B.* Neben m-Nitro-o-Toluidin und salpetersaurem o-Diazotoluol (S. 1112) bei der Einwirkung von N_2O_5 auf o-Toluidin (HOFF, *A.* **311**, 95). — Farbloses Oel. — *$Ag.C_7H_7O_2N_2$. Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser).

b) *p-Derivat (*S. 1532*). *B.* In geringer Menge bei der Einwirkung von Acetanhydrid auf p-Toluidinnitrat in der Kälte (H., *A.* **311**, 103). Neben m-Nitro-p-Toluidin und salpetersaurem p-Diazotoluol (S. 1112) bei der Einwirkung von N_2O_5 auf p-Toluidin (H., *A.* **311**, 92). Durch Oxydation von salzsaurem p-Diazotoluoldiazoniumchlorid mittels alkalischen Ferricyankaliums (BAMBERGER, *A.* **311**, 94). — Blättchen oder Nadeln (aus siedendem Petroleumäther). Schmelzp.: 52—53°. Wird in ätherischer Lösung durch HCl in m-Nitro-p-Toluidin umgelagert. — *$Ba(C_7H_7O_2N_2)_2$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — *$Ag.C_7H_7O_2N_2$. Gelblich-weisser Niederschlag.

N-Methylderivat $C_8H_{10}O_2N_2 = (CH_3)^1C_6H_4[N(CH_3).NO_2]^4$. *B.* Durch längere Einwirkung von CH_3J auf p-Diazotoluolsäure in Gegenwart von Natriummethylat (PINNOW, *B.* **30**, 835). — Hellgelbe, sehr leicht lösliche Nadeln oder Prismen aus Ligroin. Schmelzpunkt: 74,5—75,5°. Wird von Salpetersäure in Eisessiglösung in m-Nitro-Methyl-p-toluidin übergeführt.

p-Tolylsulfnitraminsäure $CH_3.C_6H_4.N(NO_2).SO_3H$ *s. Spl. Bd. II, S. 325—326.*

***Methylbenzylnitramin** $C_8H_{10}O_2N_2 = C_6H_5.CH_2.N(CH_3).NO_2$ (*S. 1532*). Specifisches Gewicht, Brechungsindices: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 373.

Propylbenzylnitramin $C_6H_5.CH_2.N(NO_2).C_3H_7$ *s. Hptw. Bd. II, S. 516.*

Benzylnitrosohydroxylamin $C_7H_8O_2N_2 = C_6H_5.CH_2.N(NO).OH$ *s. Hptw. Bd. II, S. 533—534.*

O-Methylderivat $C_6H_5.CH_2.N(NO).O.CH_3$ *s. Spl. Bd. II, S. 305, Z. 24 v. o.*

O-Benzylderivat $C_6H_5.CH_2.N(NO).O.CH_2.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. II, S. 534 und Spl. Bd. II, S. 305, Z. 27 v. o.*

Dibromdiazotoluolsäure $C_7H_6O_2N_2Br_2 = CH_3.C_6H_2Br_2.NH.NO_2$. a) 2-Nitroamino-3,5-Dibromtoluol. *B.* Aus 3,5-Dibrom-o-Toluidin in Eisessig durch HNO_3 und Acetanhydrid (ORTON, *Soc.* **81**, 813). — Nadeln. Schmelzp.: 112°. Zersetzt sich bei 122° unter Gasentwickelung. — $Ba(C_7H_5O_2N_2Br_2)_2.H_2O$. Platten. Schwer löslich in Wasser.

N-Chlorderivat $C_7H_5O_2N_2ClBr_2 = CH_3.C_6H_2Br_2.NCl.NO_2$. *B.* Aus 2-Nitroamino-3,5-Dibromtoluol durch Chlorkalk in Eisessig oder Chlor in alkalischer Lösung (O., *Soc.* **81**, 968). — Prismen. Schmilzt bei 60° zu rother Flüssigkeit.

b) 4-Nitroamino-3,5-Dibromtoluol. Nadeln. Schmelzp.: 122—123° (unter Zersetzung) (O., *Soc.* **81**, 813). — $Ba(C_7H_5O_2N_2Br_2)_2.H_2O$. Platten, in Wasser weit leichter löslich als die Baryumsalze der analogen Verbindungen.

N-Chlorderivat $C_7H_5O_2N_2ClBr_2 = CH_3.C_6H_2Br_2.NCl.NO_2$. Prismen. Schmilzt bei 50—51° zu rother Flüssigkeit (O., *Soc.* **81**, 968).

***Nitrodiazotoluolsäure** $C_7H_7O_4N_3 = CH_3.C_6H_3(NO_2).NH.NO_2$ (*S. 1532—1533*). a) *5-Nitro-2-Diazotoluolsäure $(CH_3)^1C_6H_3(NO_2)^5(NH.NO_2)^2$ (*S. 1532—1533*). *B.* Aus salpetersaurem 5-Nitro-o-Toluidin und Acetanhydrid in der Kälte (Hoff, *A.* **311**, 111).

b) *3-Nitro-4-Diazotoluolsäure $(CH_3)^1C_6H_3(NO_2)^3(NH.NO_2)^4$. (*Im Hptw. Bd. IV, S. 1533, Z. 3 v. o. fälschlich als* 2-Nitro-4-Diazotoluolsäure *aufgeführt.*) *B.* Aus salpetersaurem 3-Nitro-p-Toluidin und Acetanhydrid in der Kälte (H., *A.* **311**, 112). — Wird beim Einleiten von HCl in die ätherische Lösung in 3,5-Dinitro-p-Toluidin umgelagert.

S. 1533, Z. 4 v. o. statt: „2,6-Dinitro ....“ lies: „3,5-Dinitro ....“.

***Methylderivat** $C_8H_9O_4N_3$ (*S. 1533*). a) *N-Methylderivat $CH_3^1.C_6H_3(NO_2)^3.N^4(NO_2).CH_3$ (*S. 1533, Z. 6 v. o.*). *B.* Bei Einwirkung von CH_3J und Natriummethylat auf 3-Nitro-p-Diazotoluolsäure (Pinnow, *B.* **30**, 835). — Goldgelbe, leicht lösliche Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 106—107°. Wird weder von verdünnten Säuren noch von salzsaurem Anilin angegriffen (Unterschied vom entsprechenden Nitrosamin).

S. 1533, Z. 9 v. o. statt: „C-Derivat“ *lies:* „O-Derivat“.

c) 2-Nitro-4-Diazotoluolsäure $(CH_3)^1C_6H_3(NO_2)^2(NH.NO_2)^4$. *B.* Bei der Oxydation von diazotirtem 2-Nitro-p-Toluidin mit Kaliumferricyanid in Gegenwart von Alkali (P., *B.* **30**, 836). — Schwach bräunliche Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Schmelzp.: 91,5° bis 92,5°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn und kaltem Benzol, sonst leicht löslich.

N-Methylderivat $C_8H_9O_4N_3 = (CH_3)^1C_6H_3(NO_2)^2[N(NO_2).CH_3]^4$. *B.* Aus 2-Nitro-4-Diazotoluolsäure, CH_3J und Natriummethylat (P., *B.* **30**, 836). — Hellgelbe, leicht lösliche Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 82—83°.

***Nitrobenzylnitramin** $C_7H_7O_4N_3 = O_2N.C_6H_4.CH_2.NH.NO_2$ (*S. 1533*). b) *p-Nitroderivat (*S. 1533*). Zur Constitution vgl.: Brühl, *Ph. Ch.* **26**, 60. Brechungindices in Lösung: Br., *Ph. Ch.* **22**, 373. — Giebt mit $2NaOC_2H_5$ ein Dinatriumsalz $(C_2H_5O)(NaO)ON.C_6H_4.CH_2.N_2O_2Na$ (rothe amorphe Masse), das ziemlich schwer in Alkohol, sehr leicht in Wasser löslich ist, an feuchter Luft zerfliesst und sich zersetzt. Die daraus abgeschiedene freie Nitroestersäure verharzt schnell und geht in p-Nitrobenzoësäure über (Hantzsch, Kissel, *B.* **32**, 3142).

***Methylderivat** $C_8H_9O_4N_3$ (*S. 1533*). a) *N-Methylderivat $O_2N.C_6H_4.CH_2.N(CH_3).NO_2$ (*S. 1533*). Zur Constitution vgl.: B., *Ph. Ch.* **26**, 60. Brechungsindices in Lösung: Br., *Ph. Ch.* **22**, 373.

b) *β(O?)-Methylderivat $O_2N.C_6H_4.CH_2.N:NO.O.CH_3$ (*S. 1533*). Zur Constitution vgl.: Br., *Ph. Ch.* **26**, 60. Brechungsindices in Lösung: B., *Ph. Ch.* **22**, 373.

N-Pikrylderivat, 2,4,6-Trinitrophenyl-p-Nitrobenzylnitramin $C_{13}H_8O_{10}N_6 = NO_2.C_6H_4.CH_2.N(NO_2).C_6H_2(NO_2)_3^{2,4,6}$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Nitro-p-Nitrobenzylanilin mit Salpetersäure (D: 1,52) (Blanksma, *R.* **21**, 429). — Farblose Krystalle. Schmelzpunkt: 141° (unter Gasentwickelung).

N-o-Brom-o',p-dinitrophenyl-Derivat, 2-Brom-4,6-dinitrophenyl-p-Nitrobenzylnitramin $C_{13}H_8O_8N_5Br = NO_2^1.C_6H_4^4.CH_2.N(NO_2).C_6H_2Br^2(NO_2)_2^{4,6}$. *B.* Aus 2-Brom-4-Nitro-p-Nitrobenzylanilin durch Salpetersäure (D: 1,52) (Bl., *R.* **21**, 429). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 132°.

N-Carboxäthyl-Derivat, p-Nitrobenzylnitrourethan $C_{10}H_{11}O_6N_3 = NO_2.C_6H_4.CH_2.N(NO_2).CO_2.C_2H_5$ s. *Spl. Bd. II, S. 296.*

Dinitrodiazotoluolsäure $C_7H_6O_6N_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.NH.NO_2$. a) 3,5-Dinitro-2-Diazotoluolsäure. **N-Methylderivat** s. **3,5-Dinitro-o-Tolylmethylnitramin**, *Hptw. Bd. II, S. 457.*

N-Aethylderivat s. **Dinitro-o-Tolyläthylnitramin** *Hptw. Bd. II, S. 458.*

b) 3,5-Dinitro-4-Diazotoluolsäure. **N-Methylderivat** s. **3,5-Dinitrotolyl-4-Methylnitramin**, *Hptw. Bd. II, S. 484 und Spl. Bd. II, S. 264.*

N-Aethylderivat (CH_3 in 1) s. **3,5-Dinitrotolyläthylnitramin(4)**, *Hptw. Bd. II, S. 485.*

N-Methylderivat der 2,3,5-Trinitro-4-Diazotoluolsäure, 2,3,5-Trinitro-p-tolyl-Methylnitramin $C_8H_7O_8N_5 = CH_3^{(1)}.C_6H(NO_2)_3^{2,3,5}[N(CH_3).NO_2]^4$. *B.* Beim Eintragen von α- oder β-Dinitromethyl-p-toluidin in Salpetersäure (D: 1,52) oder von 5 g o-Nitro-p-tolyl-Methylnitrosamin in 50 ccm Salpetersäure (D: 1,52) und 5 Minuten langem Erwärmen des Gemisches auf 100° (P., *B.* **30**, 838). — Zur Darstellung vgl.: Sommer, *J. pr.* [2] **67**, 522. — Fast weisse Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 156,5—157°. Leicht

löslich in Aceton, schwer in Aether und Ligroïn. Durch Einwirkung von NH_3 entsteht 2-Amino-3,5-Dinitro-4-Methylnitramino-Toluol (s. u.) (S.).

Verbindung $C_{14}H_{12}O_4N_6$ = *B.* Bei Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin auf Trinitrotolyl-Methylnitramin (s. o.) bezw. die entsprechende Nitrosoverbindung $C_6H[N(CH_3).NO]^4(NO_2)_3^{2,3,5}(CH_3)^1$ (S., *J. pr.* [2] 67, 529). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol und Xylol), bei 174° unter plötzlicher Zersetzung schmelzend. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn.

NO_2
$CH_3 \cdot \langle \quad \rangle \cdot N(CH_3).NO$ (?)
$C_6H_5.N:N \quad NO$

N-Methylderivat der 2-Amino-4-Diazotoluolsäure $CH_3.C_6H_3(NH_2)[N(NO_2).CH_3]$ *s. S. 398, Z. 29 v. o.*

N-Methylderivat der 2-Amino-3,5-Dinitro-4-Diazotoluolsäure, 2-Amino-3,5-Dinitro-4-Methylnitramino-Toluol $C_8H_9O_6N_5$ = *B.* Bei etwa 1-stdg. Erhitzen von 5,8 g 2,3,5-Trinitrotolyl-Methylnitramin (S. 1114—1115), 58 ccm Alkohol und 15 ccm Ammoniak (D: 0,91) im Druckkolben auf 100° (Sommer, *J. pr.* [2] 67, 522). — Braungelbe rechteckige Tafeln. Schmelzp.: 178—178,5°. Sehr leicht löslich in heissem Eisessig und Aceton, ziemlich leicht in den übrigen organischen Solventien, unlöslich in Ligroïn. Liefert bei 2-stdg. Erhitzen mit der doppelten Menge Phenol auf 140—160° 2-Amino-4-Methylamino-3,5-Dinitrotoluol (S. 398). Liefert durch Entamidirung 3,5-Dinitrotolyl-4-Methylnitramin (Spl. Bd. II, S. 264) (S., *J. pr.* [2] 67, 542).

NO_2
$CH_3 \cdot \langle \quad \rangle \cdot N(CH_3).NO_2$
$NH_2 \quad NO_2$

2-Dimethylamino-3,5-Dinitro-4-Methylnitramino-Toluol $C_{10}H_{13}O_6N_5 = CH_3.C_6H[N(CH_3)_2](NO_2)_2.N(CH_3).NO_2$. *B.* Bei 20 Minuten langem Erhitzen von 3 g Trinitrotolyl-Methylnitramin (S. 1114—1115), 15 ccm Alkohol und 3 g einer 33%igen alkoholischen Lösung von Dimethylamin im Einschlussrohre auf dem Wasserbade (Ausbeute: etwa 1,5 g) (S., *J. pr.* [2] 67, 528). — Broncegelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126—127°.

2-Anilino-3,5-Dinitro-4-Methylnitramino-Toluol $C_{14}H_{13}O_6N_5 = CH_3.C_6H(NH.C_6H_5)(NO_2)_2.N(CH_3).NO_2$. *B.* Aus 3 g Trinitrotolyl-Methylnitramin (S. 1114—1115), 20 ccm Alkohol und 8 g Anilin (neben Diazoaminobenzol) (S., *J. pr.* [2] 67, 523). — Hellbraune würfelförmige Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 134°.

Nitrosamin $C_{14}H_{12}O_7N_6 = CH_3.C_6H[N(NO)C_6H_5](NO_2)_2.N(CH_3).NO_2$. *B.* Aus 2-Anilino-3,5-Dinitro-4-Methylnitramino-Toluol (s. o.) in warmem Eisessig mittels $NaNO_2$ (S., *J. pr.* [2] 67, 563). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 141° (unter Zersetzung).

2-p-Chloranilino-3,5-Dinitro-4-Methylnitramino-Toluol $C_{14}H_{12}O_6N_5Cl = CH_3.C_6H(NH.C_6H_4Cl)(NO_2)_2.N(CH_3).NO_2$. *B.* Beim Kochen von 8 g Trinitrotolyl-Methylnitramin (S. 1114—1115) und 5 g p-Chloranilin (Spl. Bd. II, S. 140) in Gegenwart von Alkohol (neben 4,4'-Dichlordiazoaminobenzol, Hptw. Bd. IV, S. 1561) (S., *J. pr.* [2] 67, 527). — Eigelbe Nadeln (aus einem Gemisch gleicher Theile Alkohol + Aceton). Schmelzp.: 193°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, löslich in warmem Aceton.

2-p-Toluidino-3,5-Dinitro-4-Methylnitramino-Toluol $C_{15}H_{15}O_6N_5 = CH_3.C_6H(NH.C_6H_4.CH_3)(NO_2)_2.N(CH_3).NO_2$. Dunkelorangerothe Nadeln (aus Alkohol und Aceton). Schmelzp.: 184° (S., *J. pr.* [2] 67, 525).

2-β-Naphtylamino-3,5-Dinitro-4-Methylnitramino-Toluol $C_{18}H_{15}O_6N_5 = CH_3.C_6H(NH.C_{10}H_7)(NO_2)_2.N(CH_3).NO_2$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 131° (S., *J. pr.* [2] 67, 526).

Benzylidendiisonitramin $C_6H_5.CH(N_2O_2H)_2$ und Ester desselben s. S. *408*.

3. *Diazoxylol $(CH_3)_2C_6H_3.N_2.OH$ (*S. 1533*).

1) ****Derivat des a-m-Xylidins, 1,3-Dimethyl-4-Diazobenzol*** $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_3(N_2.OH)^4$ (*S. 1533*). — m-Xyloldiazoniumchlorid-Chlorjodadditionsproduct $(CH_3)_2C_6H_3.N_2.Cl_2J$. Schmilzt bei 79° unter Zersetzung (Fröhlich, D.R.P. 87970; *Frdl.* IV, 1102). — α-Naphtalinthiosulfon-m-Diazoxylol $(CH_3)_2C_6H_3.N_2.S.SO_2.C_{10}H_7$. Hellgelber krystallinischer Niederschlag. Beständig. Zersetzt sich bei 98—99° (Tröger, Ewers, *J. pr.* [2] 62, 394). — β-Naphtalinthiosulfon-m-Diazoxylol $(CH_3)_2C_6H_3.N_2.S.SO_2.C_{10}H_7$. Hellgelbes Krystallpulver. Beständig. Zersetzt sich bei 87—88° (T., E.).

1,3-Dimethyl-5-Brombenzol-4-Diazocyanid $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_2Br(N:N.CN)^4$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1457, Z. 1—3 v. o.*

4. *5-Diazopseudocumol, 1,2,4-Trimethyl-5-Diazobenzol $(CH_3)_3^{1,2,4}C_6H_2(N_2.OH)^5$

(*S. 1533–1534*). Elektrische Leitfähigkeit der Lösung von Pseudocumoldiazoniumhydrat: Hantzsch, Engler, *B.* 33, 2152. — $C_9H_{11}N_2.Cl$. Wird durch Wasser schnell zersetzt.

Durch wenig Wasser entsteht über 50% 5-Chlor-1,2,4-Trimethylbenzol (Hptw. Bd. II, S. 53) (H., *B.* **33**, 2535). — Chlorjodadditionsproduct des Chlorids. Schmilzt bei 76,5° unter Zersetzung (FRÖHLICH, D.R.P. 87970; *Frdl.* IV, 1102). — Pseudocumoldiazoniumbromid $C_9H_{11}N_2.Br$. Liefert beim Stehen mit 2 Mol. Gew. H_2O 60% $C_9H_{11}Br$, mit $5H_2O$ 45% $C_9H_{11}Br$. Durch Eisessig entsteht bis zu 72% Pseudocumenolacetat (H., *B.* **33**, 2535). — $C_9H_{11}N_2.J + 5H_2O$. *B.* Aus der conc. Lösung des Chlorids (s. o.) durch KJ-Lösung im Kältegemisch (H., *B.* **33**, 2182). Goldgelbe Nadeln. Verwittert bei 0°, zuerst ohne Zersetzung. Bei −5° einige Zeit haltbar. Liefert mit Kupferchlorür hauptsächlich Chlortrimethylbenzol (H., BLAGDEN, *B.* **33**, 2550). — *Pseudocumolsyndiazocyanid $\begin{matrix}(CH_3)_3C_6H_2.N\\ \ddot{}\\ NC.N\end{matrix}$ (*S. 1533, Z. 10 v. u.*). *B.* Aus dem Chlorid (s. o.) und wässerig-alkoholischer Cyankalium-Lösung bei −10° (H., *B.* **33**, 2174). Die alkoholische Lösung ist gelbroth und nicht leitend; die wässerige Lösung dagegen ist farblos und zeigt starkes elektrisches Leitvermögen (nach HANTZSCH in Folge Umlagerung zum Diazoniumcyanid $(CH_3)_3C_6H_2.N(CN):N$). — Pseudocumoldiazoniumsilbercyanid $(CH_3)_3C_6H_2.N(:N)CN,AgCN$ (?). *B.* Wird in wässeriger Lösung erhalten, wenn man das Diazoniumjodid (s. o.) mit einer Suspension von AgCN bei 0° schüttelt, bis eine Probe mit $AgNO_3$ farblos gefällt wird und diese Fällung sich in Ammoniak klar löst (H., DANZIGER, *B* **30**, 2546). Farblose Lösung, aus der das feste Salz auch bei 0° nicht erhalten werden kann. Reagirt neutral. Zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur in N_2, HCN, AgCN und Pseudocumenol (Spl. Bd. II, S. 449). Kuppelt intensiv. Essigsäure fällt AgCN, während das Diazoniumacetat neben HCN in Lösung bleibt. — Benzolthiosulfon-Diazopseudocumol $(CH_3)_3C_6H_2.N_2.S.SO_2.C_6H_5$. Rother amorpher Niederschlag. Verharzt an der Luft. Zersetzt sich bei 78° (TRÖGER, EWERS, *J. pr.* [2] **62**, 395). — p-Toluolthiosulfon-Diazopseudocumol $(CH_3)_3C_6H_2.N_2.S.SO_2.C_7H_7$. Hellgelbes amorphes Pulver. Beständig. Zersetzt sich bei 87° (T., E.). — α-Naphtalinthiosulfon-Diazopseudocumol $(CH_3)_3C_6H_2.N_2.S.SO_2.C_{10}H_7$. Fällt theils als Oel, das mit Orangefarbe erstarrt, theils hellgelb krystallinisch. Zersetzt sich von 52° ab. Zerfällt leicht von selbst (T., E.). — β-Naphtalinthiosulfon-Diazopseudocumol $(CH_3)_3C_6H_2.N_2.S.SO_2.C_{10}H_7$. Theils orangefarben erstarrendes Oel, theils hellgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 65°. Beständiger als die α-Verbindung (s. o.) (T., E.).

Syn-Diazopseudocumolkalium $\begin{matrix}(CH_3)_3C_6H_2.N\\ \ddot{}\\ KO.N\end{matrix}$. *B.* Aus dem Pseudocumoldiazoniumbromid (s. o.) durch conc. Kalilauge bei −10° (H., *B.* **33**, 2160). — Amorphe Masse. In trockenem Zustand nicht sehr beständig. In wässeriger Lösung auch in Gegenwart von Kali wenig haltbar.

S. 1534, Z. 4 v. o. die Structurformel muss lauten: $(CH_3)_3C_6H_2.N_2.C_6H(CH_3)_3.N\lt\begin{matrix}N\\ |\\ N\end{matrix}$.

***Diazopseudocumolsäure** $C_9H_{12}O_2N_2 = C_6H_2(CH_3)_3^{1.2.4}(NH.NO_2)^5$ (*S. 1534*). *B.* Neben 3-Nitropseudocumidin (Spl. Bd. II, S. 317) und Pseudocumoldiazoniumnitrat bei der Einwirkung von N_2O_5 auf s-Pseudocumidin (Spl. Bd. II, S. 317) (HOFF, *A.* **311**, 96). — $Ba(C_9H_{11}O_2N_2)_2$. Nadeln (aus heissem Wasser). — $Ag.C_9H_{11}O_2N_2$. Käsiger Niederschlag bezw. Krystalle (aus heissem Wasser).

5. *Diazomesitylen $(CH_3)_3^{1.3.5}C_6H_2(N_2.OH)^2$ (*S. 1534*). Diazotirtes Mesidin (vgl. Hptw. Bd. II, S. 553) scheidet mit Natronlauge in der Kälte eine hellgelbe Masse ab; diese giebt an Salzsäure 5,7-Dimethylindazol (S. 592), ab; der harzige Rückstand giebt an Aether Mesitylenazo-Dimethylindazol (S. 1082); nebenher entstehen in geringer Menge. Mesitol (Spl. Bd. II, S. 456), Mesitylen (Spl. Bd. II, S. 19), 2-Chlormesitylen (Hptw. Bd. II, S. 54), Mesidin und Mesitylensäure (Spl. Bd. II, S. 841) (BAMBERGER, *A.* **305**, 308). — $C_9H_{11}N_2.J$ + 6 oder $7H_2O$. *B.* Aus conc. Diazoniumchloridlösung durch KJ-Lösung im Kältegemisch (HANTZSCH, *B.* **33**, 2182). Goldgelbe Nadeln. In Wasser farblos löslich. Nur bei −5° einige Zeit haltbar. Verwittert bei 0° rasch und zersetzt sich in 2-Jodmesitylen (Spl. Bd. II, S. 38) und etwas Mesitol.

6. Diazocymol $(CH_3)^1[(CH_3)_2CH]^4C_6H_3(N_2.OH)^{2\text{ od. }3}$.

Nitrat des Nitrosodiazocymols $C_{10}H_{13}O_4N_4$ = [Ring: oben N:N.NO₃, links H₃C·, rechts ·C₃H₇, unten NO] oder [Ring: oben NO, links H₃C·, rechts ·C₃H₇, unten N:N.NO₃]. *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure oder N_2O_4 auf das Thymochinondioxim (Spl. Bd. III, S. 271) oder auf p-Dinitrosocymol (Spl. Bd. II, S. 46) (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **30** I,

535). — Kanariengelbe leichte Flocken, bei 56—60° sich zersetzend. Schwer löslich in organischen Solventien. Beständig nur in wasserfreiem Zustande und bei niederer Temperatur. Giebt die LIEBERMANN'sche Nitroso-Reaction und die Diazo-Reactionen. Zerfällt selbst in absolut ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Stickstoffentwickelung in 2,5-Dinitro-p-cymol (Spl. Bd. II, S. 63) bei gleichzeitiger starker Verharzung. Verharzt durch geringe Mengen von Säuren sowie von Alkali.

B. *Diazoderivate der Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (*S. 1534—1539*).

Verwendung von Diazosulfonsäuren für Sprengzwecke: SEIDLER, D.R.P. 46205; *Frdl.* II, 556. Verwendung zur Erzeugung von farbigen, photographischen Bildern: FEER, D.R.P. 53455; *Frdl.* II, 558.

I. *Diazobenzolsulfonsäure $C_6H_4O_3N_2S = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:N}{SO_3}>$ (*S. 1534—1537*).

S. 1534, Z. 6 v. u. statt: „B. 221" lies: „A. 221".

3) ***p-Diazobenzolsulfonsäure*** (*S. 1534—1535*). Löslichkeit: GOLDSCHMIDT, BÜRKLE, *B.* **32**, 372. Ist in trockenem Zustande explosiv (WICHELHAUS, *B.* **34**, 11). Zersetzung in wässeriger Lösung: CAIN, NICOLL, *Soc.* **81**, 1429. {Mit Chlorkalklösung entsteht} neben 4,6-Dichlor-2-Nitroanilin (Hptw. Bd. II, S. 320—321) die 2,2′-Dinitroazobenzoldisulfonsäure(4,4′) (S. 1015) (ZINCKE, *B.* **34**, 2853).

*Natriumsalze (*S. 1535*). Das *syn-Natriumsalz liefert mit Salzsäure momentan Diazobenzolsulfonsäure; das *anti-Salz erst nach einiger Zeit (HANTZSCH, GERILOWSKI, *B.* **33**, 2157). Die elektrische Leitfähigkeit kann als Kriterium der Reinheit des syn-Salzes benutzt werden (H., DAVIDSON, *B.* **30**, 344).

$2C_6H_4O_3N_2S.HgCl_2$. *B.* Durch mehrtägige Digestion von schmelzbarem Präcipitat mit Diazobenzolsulfonsäure und wenig Wasser. Strohgelbe Krystalle (HOFMANN, MARBURG, *A.* **305**, 200). — $2C_6H_4O_3N_2S.Hg(CN)_2$. *B.* Aus den Componenten. Weisse Krystalle (H., M.).

4) ***p-Isodiazobenzolsulfonsäure*** $HO_3S.C_6H_4.N_2.OH$ (*S. 1535*). — Natriumsalz s. „anti-Salz", *Hptw. Bd. IV, S. 1535, Z. 26 v. u. und Spl. dazu.* — *Kaliumsalz $KO_3S.C_6H_4.N_2.OH + H_2O$. Leitfähigkeit, Verhalten bei der Titration mit Alkali: HANTZSCH, SCHÜMANN, ENGLER, *B.* **32**, 1715.

Die im Hptw. Bd. IV, S. 1535, Z. 12—3 v. u. als **Oxynitraminsulfanilsäure** $C_6H_6N_2SO_6$ *aufgeführte Verbindung ist als* **2,2′-Dinitroazobenzoldisulfonsäure(4,4′)** (S. 1015) *erkannt worden* (ZINCKE, *B.* **34**, 2854) *und daher hier zu streichen.*

Chlordiazobenzolsulfonsäure $C_6H_3O_3N_2ClS = C_6H_3Cl<\genfrac{}{}{0pt}{}{N_2}{SO_3}>$. a) 4-Chlor-1-Diazobenzolsulfonsäure(2). *B.* Aus 4-Chloranilin-2-Sulfonsäure durch Diazotirung (PAAL, *B.* **34**, 2754). — Gelbliche Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. Wird durch Kochen mit Alkohol kaum angegriffen. Beim Erhitzen mit Alkohol auf 110° entsteht m-Chlorbenzolsulfonsäure (Hptw. Bd. II, S. 118).

b) 4-Chlor-1-Diazobenzolsulfonsäure(3). *B.* Durch Diazotirung der 4-Chloranilin-3-Sulfonsäure (Hptw. Bd. II, S. 571) (P., *B.* **34**, 2756). — Weisse Nadeln. Sehr beständig.

***4-Brom-1-Diazobenzolsulfonsäure(2)** $C_6H_3O_3N_2BrS = C_6H_3Br<\genfrac{}{}{0pt}{}{N_2}{SO_3}>$ (*S. 1536*).

*p-Bromdiazoniumbenzol-o-Sulfonsäure $C_6H_3Br<\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_3}{N_2}>$ entsteht durch Diazotiren des Ammoniumsalzes der 4-Bromanilin-2-Sulfonsäure (Hptw. Bd. II, S. 572) mit $NaNO_2$ (GERILOWSKI, *B.* **33**, 2318). — Sechsseitige Täfelchen. Schwer löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Aether. Verpufft bei 149°.

Durch eiskalte Alkalien entstehen daraus die Alkalisalze der syn-p-Bromdiazobenzol-o-Sulfonsäure $\genfrac{}{}{0pt}{}{MeO_3S.C_6H_3Br.N}{MeO.\ddot{N}}$, welche stark alkalisch reagiren und kuppeln. — syn-Natriumsalz $Na_2.C_6H_3O_4N_2BrS + H_2O$. Gelbe Kryställchen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Bei gewöhnlicher Temperatur haltbar. — syn-Kaliumsalz $K_2.C_6H_3O_4N_2BrS + 4H_2O$. Täfelchen. — Die Alkalisalze der anti-p-Bromdiazobenzol-o-Sulfonsäure $\genfrac{}{}{0pt}{}{HO_3S.C_6H_3Br.N}{\ddot{N}.OH}$ entstehen aus p-Bromdiazoniumbenzolsul-

fonsäure durch Einwirkung von Alkali in der Wärme (G., *B.* **33**, 2319). — $K_2.C_6H_3O_6N_3BrS + H_2O$. Grünlichgelbe Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Kuppelt nicht mit β-Naphtol.

***Nitrodiazobenzolsulfonsäure** $C_6H_3O_5N_3S = O_2N.C_6H_3<{N_2 \atop SO_3}>$ (*S. 1537*).

a) *3-Nitro-4-Diazobenzolsulfonsäure ($SO_3H = 1$) (*S. 1537*). Ueberführung in die entsprechende Isodiazoverbindung und Verhalten der letzteren: Bad. Anilin u. Sodaf., D.R.P. 81202; *Frdl.* **IV**, 661; D.R.P. 138268; *C.* **1903** I, 267.

Diazoderivat der m-Phenylendisulfonsäure $C_6H_2(<{N_2 \atop SO_3}>)_2$ s. *Hptw. Bd. IV, S. 579, Z 15 v. o.*

Diazoazobenzoltrisulfonsäure $C_{12}H_8O_9N_4S_3 = HO_3S.C_6H_4.N:N.C_6H_2(SO_3H)<{SO_3 \atop N:N}>$.

B. Durch Diazotiren des Kaliumsalzes der Aminoazobenzoltrisulfonsäure (S. 1016) (Junghahn, Neumann, *B.* 33, 1370). — $K_2.C_{12}H_6O_9N_4S_3$. Braune Nadeln. Zersetzt sich an der Luft, sowie beim Kochen mit Wasser. Beim Kochen mit Alkohol resultirt ein rothes Pulver, wahrscheinlich saures azobenzoltrisulfonsaures Kalium.

3. *Diazoxylolsulfonsäuren $C_8H_8O_3N_2S = (CH_3)_2C_6H_2<{N_2 \atop SO_3}>$ (*S. 1539*).

1) ****6-Diazo-1,3-Xylolsulfonsäure(4)*** (*S. 1539*). Bei Einwirkung von Chlorkalk entsteht 4-Azo-m-Xyloldisulfonsäure(6,6') (S. 1024) (Zincke, *B.* **34**, 2854).

3) ***4-Diazo-1,3-Xylolsulfonsäure(5)***. *B.* Man löst 1,3,4-Xylidinsulfonsäure(5) in Wasser und 30%iger Natronlauge, fügt die berechnete Menge $NaNO_2$-Lösung hinzu und säuert unter Kühlung langsam mit Salzsäure (1,124) an (Junghahn, *B.* **35**, 3752). — Prismen (aus Wasser von 50°). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. Verpufft beim Erhitzen.

4-Diazo-6-Nitro-1,3-Xylolsulfonsäure(5) $C_8H_7O_5N_3S = (CH_3)_2C_6H(NO_2)<{N_2 \atop SO_3}>$.

B. Durch successive Behandlung der 6-Nitro-1,3,4-Xylidinsulfonsäure(5) in alkalischer Lösung mit Nitrit und HCl (J., *B.* **35**, 3760). — Röthlich gefärbte Nadeln (aus Wasser von 60°). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Verpufft beim Erhitzen, sowie durch Schlag.

C. *Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-12} u. s. w. (*S. 1540—1544*).

I. *Diazonaphtalin $C_{10}H_7.N_2.OH$ (*S. 1540—1543*).

1) ****α-Diazonaphtalin*** (*S. 1540*). — *α-Naphtalindiazoniumchlorid $C_{10}H_7.N_2Cl$. Zersetzungsgeschwindigkeit in wässeriger Lösung: Cain, Nicoll, *Soc.* **83**, 208. Bei der Einwirkung von Cupro-Natrium-Thiosulfat entsteht α-Azonaphtalin (Börnstein, *B.* **34**, 3968). — $C_{10}H_7.N_2.Cl_2J$. Schmelzp.: 98° (unter Zersetzung) (Fröhlich, D.R.P. 87970; *Frdl.* **IV**, 1102). — *$C_{10}H_7.N_2.NO_3$. *B.* Durch Einwirkung von N_2O_3 oder N_2O_4 auf α-Quecksilbernaphtyl (Hptw. Bd. IV, S. 1712) in kaltem $CHCl_3$, neben anderen Producten (Kunz, *B.* **31**, 1530). — Benzolthiosulfon-α-Diazonaphtalin $C_{10}H_7.N_2.S.SO_2.C_6H_5$. *B.* Aus α-Naphtalindiazoniumchlorid (s. o.) und benzolthiosulfonsaurem Kalium (Tröger, Ewers, *J. pr.* [2] **62**, 398). Hellbraunes amorphes Pulver. Zersetzt sich bei 90—91°. — p-Toluolthiosulfon-α-Diazonaphtalin $C_{10}H_7.N_2.S.SO_2.C_7H_7$. Rothes erstarrendes Oel und Krystalle. Zersetzt sich bei 97° (T., E.). — α-Naphtalinthiosulfon-α-Diazonaphtalin $C_{10}H_7.N_2.S.SO_2.C_{10}H_7$. Erhärtendes Oel und braune Krystalle. Zersetzt sich bei 108° (T., E.). — β-Naphtalinthiosulfon-α-Diazonaphtalin $C_{10}H_7.N_2.S.SO_2.C_{10}H_7$. Gelber krystallischer Niederschlag. Zersetzt sich bei 101—102° (T., E.).

2) ****β-Diazonaphtalin*** (*S. 1540*). — *$C_{10}H_7.N_2.Cl$. *Darst.* der Lösung des β-Naphtalindiazoniumchlorids: Man löst 70 g β-Naphtylamin in 42 ccm 39%iger Salzsäure + 700 g heissen Wassers, kühlt rasch ab und fügt 200—300 ccm conc. Salzsäure und unter kräftigem Rühren, ohne zu kühlen, 10%ige Natriumnitritlösung hinzu, bis die Jodstärkereaction eintritt (Schmid, *B.* **34**, 1813). Zersetzungsgeschwindigkeit in wässeriger Lösung: Cain, Nicoll, *Soc.* **83**, 209. — $C_{10}H_7.N_2.Cl_2J$. Schmelzp.: 90° (unter Zersetzung) (Fröhlich, D.R.P. 87970; *Frdl.* **IV**, 1102). — Benzolsulfon-β-Diazonaphtalin, β-Naphtalindiazophenylsulfon $C_{16}H_{12}O_2N_2S = C_{10}H_7.N_2.SO_2.C_6H_5$. *B.* Durch Zersetzung von benzolthiosulfonsaurem β-Naphtalindiazonium (s. u.) (Dybowski, Hantzsch, *B.* **35**, 270). Gelbbraune Krystalle (durch Ligroin aus Aether gefällt). Zersetzt sich bei 96°.

Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn. — **Benzolthiosulfon-β-Diazonaphtalin, benzolthiosulfonsaures β-Naphtalindiazonium** $C_{10}H_7.N_2.S.SO_2.C_6H_5$. Citronengelbe Nadeln. Löslich in Wasser. Zersetzt sich rasch unter Bildung von Schwefel und β-Naphtalindiazophenylsulfon (s. o.) (Tröger, Ewers, *J. pr.* [2] **62**, 400; D., H., *B.* **35**, 269). — **β-Toluolthiosulfon-β-Diazonaphtalin** $C_{10}H_7.N_2.S.SO_2.C_7H_7$. Hellgelbe Krystallnadeln, die bald weich werden und dann allmählich zu einer amorphen, braunen Masse erstarren. Zersetzt sich bei 104° (T., E.). — **α-Naphtalinthiosulfon-β-Diazonaphtalin** $C_{10}H_7.N_2.S.SO_2.C_{10}H_7$. Krystallinisch erstarrendes Oel. Zersetzt sich bei 115—116° (T., E.). — **β-Naphtalinthiosulfon-β-Diazonaphtalin** $C_{10}H_7.N_2.S.SO_2.C_{10}H_7$. Röthlich braunes harziges Pulver. Erweicht bei 55°. Zersetzt sich bei 95° bis 96° (T., E.).

Anti-β-Diazonaphtalinnatrium $C_{10}H_7ON_2Na + H_2O = \begin{matrix} C_{10}H_7.N \\ \ddot{} \\ N.ONa \end{matrix} + H_2O$ (Böcking; vgl. Engler, *B.* **33**, 2189). Weisse glänzende Krystalle. Wird über P_2O_5 wasserfrei und haltbarer. Klar löslich in viel Wasser. — Ueber freies anti-Diazonaphtalinhydrat und Naphtylnitrosamin s. En., *B.* **33**, 2190; H., Pohl, *B.* **35**, 2968).

1-Chlornaphtalin-2-Diazoniumsulfat $C_{10}H_7O_4N_2ClS = C_{10}H_6Cl.N_2.SO_4H$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Essigsäure, ziemlich löslich in CH_3OH. Färbt sich an der Luft bald gelb. Verwandelt sich in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat in 2-Diazonaphtol(1) (s. u.) (Orton, *P. Ch. S.* Nr. 258).

2,4-Dibromnaphtalin-1-Diazoniumsulfat $C_{10}H_6O_4N_2Br_2S = C_{10}H_5Br_2.N_2.SO_4H$. Nadeln. Geht in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat in 4-Brom-1-Diazonaphtol(2) (S. 1124) über (O., *P. Ch. S.* Nr. 258).

***Diazoderivat aus 4-Nitro-α-Naphtylamin** $C_{20}H_{12}O_4N_5$ (*S. 1540—1541*). *Der Artikel ist hier zu streichen. Vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1574, Z. 26—22 v. u. und Berichtigung dazu im Spl. Bd. IV, S. 1136.*

***Naphtalin-2-Diazooxyd(1), 2-Diazonaphtol(1)** $C_{10}H_6ON_2$ = [Strukturformel: Naphthalinring mit O—N und N] $= C_6H_4<^{CO.C<^{N}_{\ddot{N}}}_{CH:CH}$ (*S. 1541*). *B.* Aus 1-Chlornaphtalin-2-Diazoniumsulfat (s. o.) in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (Orton, *P. Ch. S.* Nr. 258). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 76—77°.

6(?)-Nitro-1,2-Naphtalindiazoxyd $C_{10}H_5O_3N_3 = NO_2.C_{10}H_5<^{O}_{N}>N$ (*Wahrscheinlich identisch mit der S. 1541, Z. 25 v. u. sub a aufgeführten Verbindung*). *B.* Durch Kochen von diazotirtem 1,6-Dinitro-2-Naphtylamin (Spl. Bd. II, S. 331) mit viel Alkohol (Schmid, *B.* **34**, 1816). — Explodirt bei 150—157°.

***Diazonaphtalinsulfonsäuren** $C_{10}H_6O_3N_2S = C_{10}H_6<^{N_2}_{SO_3}>$ (*S. 1541—1542*).

a) ***1-Diazonaphtalinsulfonsäure(2)** (*S. 1541*). Zersetzungsgeschwindigkeit in wässeriger Lösung: Cain, Nicoll, *Soc.* **83**, 210.

c) ***1-Diazonaphtalinsulfonsäure(4)** (*S. 1541*). Zersetzungsgeschwindigkeit in wässeriger Lösung: C., N., *Soc.* **83**, 212.

d) ***1-Diazonaphtalinsulfonsäure(5)** (*S. 1541*). Zersetzungsgeschwindigkeit in wässeriger Lösung: C., N., *Soc.* **83**, 213.

f) ***1-Diazonaphtalinsulfonsäure(8)** (*S. 1542*). Zersetzungsgeschwindigkeit in wässeriger Lösung: C., N., *Soc.* **83**, 214.

g) ***2-Diazonaphtalinsulfonsäure(6)** (*S. 1542*). Zersetzungsgeschwindigkeit in wässeriger Lösung: C., N., *Soc.* **83**, 215.

h) ***2-Diazonaphtalinsufonsäure(7)** (*S. 1542*). Zersetzungsgeschwindigkeit in wässeriger Lösung: C., N., *Soc.* **83**, 215.

***Diazonaphtalindisulfonsäuren** $C_{10}H_6O_6N_2S_2$ (*S. 1542*). c) **2-Diazonaphtalindisulfonsäure(3,6).** Zersetzungsgeschwindigkeit in wässeriger Lösung: C., N., *Soc.* **83**, 217.

d) **2-Diazonaphtalindisulfonsäure(6,8).** Zersetzungsgeschwindigkeit in wässeriger Lösung: C., N., *Soc.* **83**, 216.

6-Nitro-2-Diazonaphtalinsulfonsäure(8) $C_{10}H_7O_6N_3S$ bezw. $C_{10}H_5O_5N_3S = O_2N.C_{10}H_5<^{N_2}_{SO_3}>$. *B.* Aus dem NH_4-Salz der 6-Nitro-2-Naphtylaminsulfonsäure(8) (vgl. Spl. Bd. II, S. 345) durch Diazotiren mittels $NaNO_2$ und HCl (Jacchia, *A.* **323**, 121). — Blättchen, die beim Stehen über H_2SO_4 allmählich in das Anhydrid übergehen. Sehr wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser.

2. *Derivate des Biphenyls (S. 1543).

*p-Aminodiazobiphenylchlorid $C_{12}H_{10}N_3Cl = H_2N.C_6H_4.C_6H_4.N_2Cl$ (S. [illegible]). [Darst. ... Benzidin .... (Täuber, B. 27, 2627); Bayer & Co., [illegible]; Frdl. II, [illegible].

*Tetrazobiphenyl [$-C_6H_4.N_2.Ac$]$_2$ (S. 1543, Z. 15—23 v. o.). Bei der Kuppelung in Gegenwart von Alkohol wird zuweilen eine Diazoniumgruppe durch H ersetzt (Vignon, B. 31, 479). Tetrazobiphenyl wird zur Darstellung von Benzidin-Azofarbstoffen vielfach verwendet; vgl. darüber den Artikel „Benzidin" (S. 53[illegible], Z. 25—[illegible] v. o.). — *Tetrazobiphenylchlorid, Biphenyl-Bisdiazoniumchlorid $C_{12}H_8N_4Cl_2$ (S. 1543, Z. 19 v. o.). Zersetzung in wässeriger Lösung: Cain, Nicoll, Soc. 81, 1439. — [illegible] schwefligsaures Salz. Gelber voluminöser Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure (Bayer, D.R.P. [illegible]; Frdl. IV, 6[illegible]). Sehr beständig. Bräunt sich bei 50°. Ist bei 80° verkohlt. — Bisbenzolsulfon-Tetrazobiphenyl $C_6H_5.SO_2.N_2.C_6H_4.C_6H_4.N_2.SO_2.C_6H_5$. B. Aus Biphenylbisdiazoniumchlorid (s. o.) und benzolsulfinsaurem Salz (Täuber, Ewald, J. pr. [2] 62, 379). Goldgelber amorpher Niederschlag. — Bis-p-brombenzolsulfon-Tetrazobiphenyl [$Br.C_6H_4.SO_2.N_2.C_6H_4-$]$_2$. [illegible] amorpher Niederschlag (T., E.). — Bis-o-toluolsulfon-Tetrazobiphenyl [$C_7H_7.SO_2.N_2.C_6H_4-$]$_2$. Gelber amorpher Niederschlag. Löslich in Chloroform. Durch Petroleumäther fällbar (T., E.). — Bis-p-toluolsulfon-Tetrazobiphenyl [$C_7H_7.SO_2.N_2.C_6H_4-$]$_2$. Gelber amorpher Niederschlag (T., E.). — Bisbenzolthiosulfon-Tetrazobiphenyl $C_6H_5.SO_2.S.N_2.C_6H_4.C_6H_4.N_2.S.SO_2.C_6H_5$. B. Aus Biphenylbisdiazoniumchlorid (s. o.) und benzolthiosulfonsaurem Kalium (Hptw. Bd. II, S. 162, Z. 1 v. o.) in neutraler wässeriger Lösung (T., E., J. pr. [2] 62, 374). Goldgelbe Krystallnadeln, die binnen Kurzem zu einem amorphen Pulver werden. Zersetzt sich bei ca. 129—130°. — Bis-o-toluolthiosulfon-Tetrazobiphenyl $C_7H_7.SO_2.S.N_2.(C_6H_4)_2.N_2.S.SO_2.C_7H_7$. Orangegelber amorpher Niederschlag (T., E.). Zersetzt sich gegen 140°. — Bis-p-toluolthiosulfon-Tetrazobiphenyl $CH_3.C_6H_4.SO_2.S.N_2.(C_6H_4)_2.N_2.S.SO_2.C_6H_4.CH_3$. Goldgelbes amorphes Pulver (T., E.). Zersetzt sich bei ca. 147°. — α-Naphtalinsulfonsaures Tetrazobiphenyl. Rothbraune Nadeln. Schmelzp.: 115,5—117° (unter Zersetzung). In feuchtem Zustande nur bis 70° haltbar. Unlöslich in Aether und Benzin, fast unlöslich in Chloroform, schwer löslich in Alkohol und Wasser, löslich in Eisessig (B.; D.R.P. 81039, 86367; Frdl. IV, 678, 679). — Bis-α-naphtalinsulfon-Tetrazobiphenyl [$C_{10}H_7.SO_2.N_2.C_6H_4-$]$_2$. Gelber amorpher Niederschlag (T., E., J. pr. [2] 62, 380). Löslich in Essigester, durch Petroleumäther daraus fällbar. — Bis-β-naphtalinsulfon-Tetrazobiphenyl [$C_{10}H_7.SO_2.N_2.C_6H_4-$]$_2$. Gelber amorpher Niederschlag. Löslich in Essigester (T., E.). — Bis-α-naphtalinthiosulfon-Tetrazobiphenyl [$C_{10}H_7.SO_2.S.N_2.C_6H_4-$]$_2$. Orangerother amorpher Niederschlag (T., E., J. pr. [2] 62, 376). Zersetzt sich bei ca. 125°. — Bis-β-naphtalinthiosulfon-Tetrazobiphenyl [$C_{10}H_7.SO_2.S.N_2.C_6H_4-$]$_2$. Gelber amorpher Niederschlag (T., E., J. pr. [2] 62, 375). Zersetzt sich bei 131—133°. — Tetrazobiphenyl giebt mit Naphtol(2)-sulfonsäure(1) und mit Naphtol(2)-Trisulfonsäure beständige Salze (Bayer & Co., D.R.P. 92169, 93305; Frdl. IV, 684—686).

3,3'-Dichlor-Tetrazobiphenylchlorid $C_{12}H_6N_4Cl_4$ = [$-C_6H_3(Cl).N_2Cl$]$_2$. Zersetzung in wässeriger Lösung: Cain, Nicoll, Soc. 81, 1439.

*4,4'-Tetrazobiphenyldisulfonsäure (2,2') $C_{12}H_6O_6N_4S_2 + 2H_2O$ = [$-C_6H_3<^{N_2}_{SO_3}>$]$_2$ + $2H_2O$ (S. 1545). Darst.: Elbs, Wohlfahrt, J. pr. [2] 66, 572. — Nadeln.

3. *Tetrazobitolyl $HO.N_2.C_6H_3(CH_3)-C_6H_3(CH_3).N_2.OH$ (S. 1543).

Das bitolyltetrazodisulfonsaure Natrium (s. u.) liefert mit den Chlorhydraten von aromatischen Aminen natriumfreie, krystallisirte Verbindungen — z. B. [$-C_6H_3(CH_3)NH.N(SO_3H).C_{10}H_6.NH_2$]$_2$ (?) —, die gegen 160° ohne zu schmelzen sich zersetzen, in kaltem Wasser sehr wenig löslich, in kalten Alkalien ohne Zersetzung löslich sind, keinen Farbstoffcharakter besitzen, beim Kochen mit verdünnten Säuren keinen Stickstoff entwickeln, diazotirbar sind und durch Einwirkung von Sonnenlicht oder durch längeres Kochen mit Alkohol in die entsprechenden Azofarbstoffe wie [$-C_6H_3(CH_3).N_2.C_{10}H_6.NH_2$]$_2$ übergehen (Seyewetz, Biot, C. r. 134, 1068). — Tetrazobitolylchlorid. Zersetzung in wässeriger Lösung: Cain, Nicoll, Soc. 81, 1439. Bitolyltetrazodisulfonsaures Natrium $\begin{matrix} NaO_3S.N:N.C_6H_3.CH_3 \\ NaO_3S.N:N.C_6H_3.CH_3 \end{matrix}$.

B. Aus tetrazotirtem o-Tolidin (S. 654) und Natriumsulfit; zur Erzielung einer guten Ausbeute muss das Dreifache der theoretischen Menge an Natriumsulfit genommen werden (S., BLANC, *C. r.* **133**, 38). Krystalle (aus 10%iger Natriumsulfitlösung). Combinirt sich mit salzsaurem Aethyl-β-Naphtylamin zu der Bitolyldishydrazo-β-Aethylnaphtylamin-N,N-Disulfonsäure (S. 1093). — Bisbenzolsulfon-Tetrazobitolyl $[C_6H_5.SO_2.N_2.C_6H_3(CH_3)-]_2$. *B.* Aus Tetrazobitolylchlorid durch benzolsulfinsaures Salz (TRÖGER, EWERS, *J. pr.* [2] **62**, 381). Goldgelber amorpher Niederschlag. — Bis-p-brombenzolsulfon-Tetrazobitolyl $[Br.C_6H_4.SO_2.N_2.C_6H_3(CH_3)-]_2$. Goldgelber amorpher Niederschlag. Zersetzt sich bei ca. 128° (T., E.). — Bis-o-toluolsulfon-Tetrazobitolyl $[C_7H_7.SO_2.N_2.C_6H_3(CH_3)-]_2$. Goldgelber amorpher Niederschlag. Zersetzt sich bei 119° (T., E.). — Bis-p-toluolsulfon-Tetrazobitolyl $[C_7H_7.SO_2.N_2.C_6H_3(CH_3)-]_2$. Goldgelber amorpher Niederschlag. Zersetzt sich bei ca. 128° (T., E.). — Bisbenzolthiosulfon-Tetrazobitolyl $[C_6H_5.SO_2.S.N_2.C_6H_3(CH_3)-]_2$. *B.* Aus Tetrazobitolylchlorid und benzolthiosulfonsaurem Kalium (Hptw. Bd. II, S. 162, Z. 1 v. o.) (T., E., *J. pr.* [2] **62**, 376). Gelbe mikroskopische Krystallnadeln, die schnell amorph werden. Zersetzt sich bei ca. 132°. — Bis-o-toluolthiosulfon-Tetrazobitolyl $[C_7H_7.SO_2.S.N_2.C_6H_3(CH_3)-]_2$. Theils amorpher, theils krystallinischer gelber Niederschlag (T., E.). — Bis-p-toluolthiosulfon-Tetrazobitolyl $[CH_3.C_6H_4.SO_2.S.N_2.C_6H_3(CH_3)-]_2$. Bald amorpher, bald krystallinischer gelber Niederschlag. Zersetzt sich bei 135–136° (T., E.). — Bis-α-naphtalinsulfon-Tetrazobitolyl $[C_{10}H_7.SO_2.N_2.C_6H_3(CH_3)-]_2$. Goldgelber amorpher Niederschlag. Zersetzt sich bei ca. 130° (T., E.). — Bis-β-naphtalinsulfon-Tetrazobitolyl $[C_{10}H_7.SO_2.N_2.C_6H_3(CH_3)-]_2$. Goldgelber amorpher Niederschlag. Zersetzt sich gegen 128° (T., E.). — Bis-α-naphtalinthiosulfon-Tetrazobitolyl $[C_{10}H_7.SO_2.S.N_2.C_6H_3(CH_3)-]_2$. Amorpher Niederschlag, aus verdünnten Lösungen orangeroth, aus conc. orangegelb und harzig. Zersetzt sich bei 108° (T., E.). — Bis-β-naphtalinthiosulfon-Tetrazobitolyl $[C_{10}H_7.SO_2.S.N_2.C_6H_3(CH_3)-]_2$. Zersetzt sich bei 112° (T., E.).

***Tetrazobitolyldisulfonsäure** $C_{14}H_{10}O_6N_4S_2 + H_2O = \left[-C_6H_3(CH_3)<^{N_2}_{SO_3}>\right]_2 + H_2O$ (*S. 1543, Z. 3 v. u.*). *Darst.* o-Tolidindisulfonsäure(6,6') (S. 655) wird in verdünnter Natronlauge gelöst, mit $NaNO_2$ und dann mit Salzsäure versetzt; Ausbeute fast quantitativ (ELBS, WOHLFAHRT, *J. pr.* [2] **66**, 565). — Giebt mit Phenolen und Aminen Disazofarbstoffe, deren Affinität zur Baumwollfaser gering ist.

3a. Fluoren-2-Diazoniumhydroxyd $C_{13}H_{10}ON_2 = C_{13}H_9.N(:N).OH$. — Chlorid $C_{13}H_9N_2Cl$. *B.* Durch Zufügen von Natriumnitrit zu einer 40° warmen Suspension von salzsaurem 2-Aminofluoren (Hptw. Bd. II, S. 635, Z. 20 v. o.) in verdünnter Salzsäure (DIELS, *B.* **34**, 1760). Tiefgelbe Nadeln mit $2H_2O$ aus Wasser. Färbt sich bei ca. 116° bräunlich und zersetzt sich bei 119–120° (corr.) unter Aufschäumen. Löslich in 40 Thln. Wasser von 18°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit $HgCl_2$, H_2PtCl_6 und $K_2Cr_2O_7$ sehr wenig lösliche, gelbliche bezw. orangefarbene Niederschläge. — Bromid und Jodid. Weissliche bezw. gelbe Nadeln. Schwer löslich in heissem Wasser.

D. *Derivate der Phenole und Alkohole (*S. 1544–1552*).

Die freien Diazophenole (Diazophenol-Anhydride) sind nach WOLFF (*A.* **312**, 127) sowie HANTZSCH (*B.* **35**, 889, 891) als Chinondiazide, z. B. $O:C_6H_4<^{N}_{N}$, aufzufassen.

Ueber die Combination von Diazophenoläthern und deren Sulfonsäuren mit Phenolen und ihren Sulfonsäuren vgl.: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 12451; *Frdl.* I, 361–364.

1. *Diazophenol $HO.C_6H_4.N_2.OH$ (*S. 1544–1550*).

1) ****o-Diazophenol*** $HO.C_6H_4.N_2.OH$ (*S. 1544*). — $*HO.C_6H_4.N_2Cl$. Giebt beim Erwärmen mit Aethyl- oder Methyl-Alkohol Phenol (CAMERON, *Am.* **20**, 233). — o-Diazophenolschweflige Säure s. *Hptw. Bd. IV, S. 1549.*

o-Diazoanisol $CH_3.O.C_6H_4.N_2.OH$. Die wässerige Lösung der o-Anisoldiazoniumsalze ist sehr beständig; sie kann im Rohre auf über 100° erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen (GATTERMANN, *B.* **32**, 1136). — $CH_3O.C_6H_4.N_2.Cl_2J$. Schmelzp.: 84° (FRÖHLICH, D.R.P. 87970; *Frdl.* IV, 1102). — o-Diazoanisolschweflige Säure s. *Hptw. Bd. IV, S. 1549.* — Benzolthiosulfon-o-Diazoanisol $CH_3.O.C_6H_4.N_2.S.SO_2.C_6H_5$. Hellbraune Krystalle. Zersetzt sich bei 73° (TRÖGER, EWERS, *J. pr.* [2] **62**, 420). — p-Toluolthio-

sulfon-o-Diazoanisol $CH_3.O.C_6H_4.N_2.S.SO_2.C_7H_7$. Niederschlag. Zersetzt sich bei 82° (T., E.). — anisol $CH_3.O.C_6H_4.N_2.S.SO_2.C_{10}H_7$. Orangegelbe bei 95—96° (T., E.). — β-Naphtalinthiosulf... $SO_2.C_{10}H_7$. Hellgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 92...

2) ****p*-Diazophenol*** $HO.C_6H_4.N_2.OH$ (*S. 1545—15*... beim Erwärmen mit Aethyl- oder Methyl-Alkohol mit od... oder Alkalien Phenol (CAMERON, *Am.* **20**, 229). — Cyan... *Bd. IV, S. 1546*. — p-Diazophenolschweflige Säure s. ...

*__Methyläther, p-Diazoanisol__ $CH_3.O.C_6H_4.N_2.OH$ (*S. 154*... keit der Lösung von p-Anisoldiazoniumhydrat: HANTZSCH, E... *$CH_3.O.C_6H_4.N_2.Cl$. Gegen Wasser sehr beständig (H., *B.* **33**, 25... Cl_2J. Schmelzp.: 120° (FRÖHLICH, D.R.P. 87970; *Frdl.* **IV**, 1102). — ... cyanid $CH_3.O.C_6H_4.N(:N).CN + HCN + 2H_2O$. *B.* Scheidet sich ... wasserstoff gesättigten wässerigen Lösung nach Concentration durch Au... dunsten (bei 0—5°) aus (EULER, H., *B.* **34**, 4166). Farblose würfelähnl... leicht zersetzlich. Die Lösungen geben die Reactionen der Diazonium- u... Ionen und leiten ähnlich wie KCN.

*Anisoldiazocyanide $CH_3O.C_6H_4.N:N.CN$ (*S. 1545, Z. 13—12 v. u.*). a...

derivat $\begin{matrix} CH_3.O.C_6H_4.N \\ \ddot{} \\ NC.N \end{matrix}$ (*S. 1545*). *B.* Aus stark gekühlter Anisoldiazoniumchlorid durch Eintragen in wässerig-alkoholische KCN-Lösung bei —10° (H., *B.* **33**, 21... Orangerothes, voluminöses Pulver. Schmelzp.: 50—51°. Die alkoholische Lösung ist intensiv farbig und leitet den Strom nur minimal. Die wässerige Lösung ist farblos und leitet stark (nach HANTZSCH infolge Umlagerung zum Diazoniumcyanid $CH_3.O.C_6H_4.N(CN):N$, vgl. oben). Kuppelt stark. Entwickelt mit Kupferpulver stürmisch Stickstoff. Lagert sich beim Stehen glatt zum anti-Cyanid (s. u.) um.

b) *Antiderivat $\begin{matrix} CH_3.O.C_6H_4.N \\ \ddot{} \\ N.CN \end{matrix}$ (*S. 1545*). *B.* Aus dem syn-Cyanid (s. o.) beim Stehen (H., *B.* **33**, 2172). Braunrothe Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 121—122°. Kuppelt nicht mit Naphtol. Gegen Kupferpulver beständig.

p-Diazoanisolschweflige Säure s. *Hptw. Bd. IV, S. 1549 und Spl. Bd. IV, S. 1124*. — Benzolthiosulfon-p-Diazoanisol $CH_3.O.C_6H_4.N_2.S.SO_2.C_6H_5$. Hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 70—71°. Zersetzt sich bei 78° (TRÖGER, EWERS, *J. pr.* [2] **62**, 418). — p-Toluolthiosulfon-p-Diazoanisol $CH_3.O.C_6H_4.N_2.S.SO_2.C_7H_7$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 102—103° (T., Ew.). — α-Naphtalinthiosulfon-p-Diazoanisol $CH_3.O.C_6H_4.N_2.S.SO_2.C_{10}H_7$. Hellgelbes Oel, das zu einer gelben krystallinischen Masse erstarrt. Zersetzt sich bei 100—101° (T., Ew.). — β-Naphtalinthiosulfon-p-Diazoanisol $CH_3.O.C_6H_4.N_2.S.SO_2.C_{10}H_7$. Gelbes erhärtendes Oel und weisse Krystalle. Zersetzt sich bei 91,5° (T., Ew.).

Syn-p-Diazoanisolkalium $\begin{matrix} CH_3O.C_6H_4.N \\ \ddot{} \\ KO.N \end{matrix}$. *B.* Aus dem Anisoldiazoniumbromid und überschüssiger conc. Kalilauge bei —10° (H., *B.* **33**, 2158). — Weisse Blättchen. Trocken ziemlich haltbar. In Wasser klar löslich, aber nur in Gegenwart von Kali beständig. Krystallisirt aus siedender Kalilauge. Kuppelt momentan sehr stark.

*__Aethyläther, p-Diazophenetol__ $C_2H_5.O.C_6H_4.N_2.OH$ (*S. 1545*). — p-Aethoxydiazobenzolschweflige Säure s. *Hptw. Bd. IV, S. 1549 und Spl. Bd. IV, S. 1124*. — Benzolthiosulfon-p-Diazophenetol $C_2H_5.O.C_6H_4.N_2.S.SO_2.C_6H_5$. Orangegelbes Krystallpulver. Zersetzt sich bei 81—82° (T., Ew., *J. pr.* [2] **62**, 423). — p-Toluolthiosulfon-p-Diazophenetol $C_2H_5.O.C_6H_4.N_2.S.SO_2.C_7H_7$. Hellgelbe krystallinische Masse. Zersetzt sich bei 116° (T., Ew.). — α-Naphtalinthiosulfon-p-Diazophenetol $C_2H_5.O.C_6H_4.N_2.S.SO_2.C_{10}H_7$. Gelbweisser krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich bei 121—122° (T., Ew.). — β-Naphtalinthiosulfon-p-Diazophenetol $C_2H_5.O.C_6H_4.N_2.S.SO_2.C_{10}H_7$. Weisser krystallinischer Niederschlag. Wird beim Stehen gelb. Zersetzt sich bei 108° (T., Ew.).

3) ***m*-Diazophenol** $HO.C_6H_4.N_2.OH$. m-Phenoldiazoniumchlorid giebt beim Erwärmen mit Aethyl- oder Methyl-Alkohol Phenol (CAMERON, *Am.* **20**, 234).

3,5-Dichlor-2-Diazophenol (**3,5-Dichlor-o-Benzochinon-2-Diazid**) $C_6H_2ON_2Cl_2$ — [Strukturformeln: N N / Cl, O / Cl — oder — N_2 / Cl, O / Cl]

B. Durch freiwillige Umwandlung von 2,4,6-Trichlorbenzol-

diazoniumhydroxyd (vgl. S. 1104), besonders in Gegenwart von Natriumacetat oder Natriumbicarbonat (ORTON, *Chem. N.* **87**, 14). — Orangefarbene Prismen aus Aether. Schmilzt bei 83—84° zu einer rothen Flüssigkeit, die sich bei 87° zersetzt. Sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln, ausser Petroleumäther. Die heisse wässerige Lösung zersetzt sich schnell unter Braunfärbung und Trübung. Löslich in conc. Säuren zu farblosen Flüssigkeiten, die beim Verdünnen mit Wasser gelb werden. Die saure Lösung lässt sich mit alkalischer β-Naphtollösung kuppeln. — Hydrochlorid $O:C_6H_2Cl_2:N_2.HCl$. Aus der wasserfreien ätherischen Lösung durch gasförmige Salzsäure. Nadeln.

3-Brom-2-Diazophenol $C_6H_3ON_2Br$ = Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 103° (unter Zersetzung) (ORTON, *P. Ch. S.* Nr. 268).

***Dibromdiazophenol** $C_6H_2ON_2Br_2 = C_6H_2Br_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{N_2}{O}>$ (*S. 1546—1547*).

c) *2,6-Dibrom-4-Diazophenol (*S. 1546—1547*). **Methyläther, 2,6-Dibrom-4-Diazoanisol** $CH_3.O.C_6H_2Br_2.N_2.OH$.

Syn-Diazodibromanisolkalium $C_7H_5O_2N_2Br_2K = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3.O.C_6H_2Br_2.N}{KO.\ddot{N}}$. *B.* Durch Eintragen der wässerigen Lösung von 2,6-Dibromanisoldiazoniumnitrat(4) in die 15—20 fache Menge Kalilauge (1:1) unter Eiskühlung (HANTZSCH, POHL, *B.* **35**, 2969). — Ist, vor Licht und Feuchtigkeit geschützt, längere Zeit haltbar. Weisser amorpher Niederschlag. Sehr leicht löslich. Liefert in wässeriger Lösung ein unbeständiges Hg-Salz. Kuppelt mit β-Naphtol momentan.

Anti-Diazodibromanisolhydrat(4) $C_7H_6O_2N_2Br_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3.O.C_6H_2Br_2.N}{\ddot{N}.OH}$. *B.* Aus der gekühlten Lösung des Kaliumsalzes (s. u.) durch Essigsäure (H., P., *B.* **35**, 2970). — Weiss. Schwer löslich in Wasser unter gleichzeitiger Verwandlung in Dibromanisolnitrosamin (s. u.). Kuppelt mit alkoholischer β-Naphtollösung ziemlich rasch. Leicht löslich in verdünnten Alkalien unter Bildung der anti-Salze. Langsam löslich in verdünnten, rasch in conc. Säuren. Sehr leicht löslich in Aether, aus der Lösung wird durch trockenes Ammoniak sofort das NH_4-Salz gefällt. Mit Acetylchlorid entsteht das Dibromanisoldiazoniumchlorid sowohl in ätherischer Lösung als auch aus dem festen Hydrat. Reagirt im festen Zustande mit PCl_5 explosionsartig, in ätherischer Lösung unter Bildung des Diazoniumchlorids. Leicht löslich in Benzol und Chloroform unter Stickstoffentwickelung. — Kaliumsalz, anti-Diazodibromanisolkalium $K.C_7H_5O_2N_2Br_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3.O.C_6H_2Br_2.N}{\ddot{N}.OK}$. *B.* Durch Eintragen der wässerigen Lösung von 2,6-Dibromanisoldiazoniumnitrat(4) in heisse conc. Kalilauge und darauffolgendes Erwärmen (H., P., *B.* **35**, 2969). Nadeln (aus wässeriger KOH-haltiger Lösung). Liefert beim Ansäuern weisses voluminöses anti-Diazohydrat (s. o.). Wird aus wässeriger Lösung durch Hg-Salze als weisses relativ beständiges Hg-Salz gefällt. Kuppelt nur langsam mit β-Naphtol.

2,6-Dibromanisolnitrosamin(4) $C_7H_6O_2N_2Br_2 = CH_3.O.C_6H_2Br_2.NH.NO$. *B.* Durch Einleiten von CO_2 bei 0° in die wässerige Lösung des anti-Kaliumsalzes (s. o.) (H., P., *B.* **35**, 2971). — Gelbe Flocken. Indifferent gegen alle Hydroxylreagentien, sowohl im festen Zustande, als auch in Lösung. Liefert mit HCl-Gas in ätherischer Lösung ein Hydrochlorid in Form hellgelber Nadeln, welches mit Wasser das Nitrosamin zurückliefert. Ist beständig gegen verdünnte Säuren und Alkalien. Conc. Säuren lösen nur sehr schwer unter theilweiser Zersetzung, conc. Alkalien wandeln in Diazokaliumsalz um. Kuppelt mit β-Naphtol langsam.

e) 3,5-Dibrom-2-Diazophenol (3,5-Dibrom-o-Benzochinon-2-Diazid) $C_6H_2ON_2Br_2$ = *B.* Aus 2,4,6-Tribrombenzoldiazoniumhydroxyd (vgl. S. 1105) durch freiwillige Umwandlung in wässeriger Lösung, besonders in Gegenwart von Natrium-Acetat oder -Bicarbonat (O., *Chem. N.* **87**, 15). — Orangefarbene Prismen. Explodirt bei 140°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aether und Eisessig, sehr wenig in kaltem Wasser und Petroleumäther. Wird durch siedendes Wasser oder Alkohol zersetzt. Löst sich in conc. Säuren zu farblosen Flüssigkeiten, aus denen es durch Wasser unverändert gefällt wird. Die Lösung in Säuren lässt sich mit alkalischer β-Naphtollösung kuppeln.

2,3,5-Tribrom-4-Diazophenol $C_6HON_2Br_3$ = Orangefarbene Krystalle. Zersetzt sich bei 124° (O., *P. Ch. S.* Nr. 268).

*__4,6-Dinitro-2-Diazophenol__ $C_6H_2O_5N_4 = (O_2N)_2C_6H_2<{N_2 \atop O}>$ (*S. 1547*). Einwirkung von Kaliumsulfit: HANTZSCH, BORGHAUS, *B.* **30**, 92. Ueber die Combination mit Phenolen und Phenolsulfonsäuren zu Azofarbstoffen vgl.: GRIESS, D.R.P. 3224; *Frdl.* I, 355.

3,5-Dibrom-2-Nitro-4-Diazophenol $C_6HO_3N_3Br_2$ = Gelbe Platten. Zersetzt sich bei 196° (ORTON, *P. Ch. S.* Nr. 268).

N:N —
Br · ⬡ · Br
NO_2 ·
O

*__o-Phenylendiazosulfid__ $C_6H_4N_2S = C_6H_4<{N \atop S}>N$ (*S. 1548*). *B.* Aus Anilin-o-Thiosulfonsäure durch Diazotirung (Clayton Anil. Co., D.R.P. 120504; *Frdl.* **VI**, 88).

p-Rhodandiazoniumchlorid $NC.S.C_6H_4.N_2Cl$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1527 und Berichtigung dazu im Spl. Bd. IV, S. 1108.*

*__p-Diazoanisolschweflige Säure, p-Methoxybenzoldiazosulfonsäure__ $C_7H_8O_4N_2S = CH_3.O.C_6H_4.N:N.SO_3H$ (*S. 1549*). [.... (ALTSCHUL, *B.* **25**, 1844]; RIEDEL, D.R.P. 70459; *Frdl.* III, 924).

*__p-Aethoxydiazobenzolschweflige Säure__ $C_9H_{12}O_4N_2S = C_2H_5O.C_6H_4.N:N.SO_3H$ (*S. 1549*). [.... (ALTSCHUL, ...]; R., D.R.P. 68719; *Frdl.* III, 922).

*__Diazophenolsulfonsäure__ $C_6H_6O_5N_2S = HO.C_6H_3(SO_3H).N_2.OH$ (*S. 1549*). a) *2-Diazophenol-4-Sulfonsäure (*S. 1549*). Ueber die Combination mit Phenolen (besonders β-Naphtol) zu Azofarbstoffen vgl.: GRIESS, D.R.P. 3224; *Frdl.* I, 357.

2-Nitro-6-Diazophenolsulfonsäure(4). *B.* Aus der Diazoverbindung der 2-Chlor-3-Nitranilin-Sulfonsäure(5) durch überschüssige Soda oder Natriumacetat (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 141750; *C.* **1903** I, 1324). — Giebt mit β-Naphtol einen blauvioletten Farbstoff.

S. 1550, Z. 20 v. o. statt: „$K.C_6H_6N_4SO_6$" *lies:* „$K_2.C_6H_5N_4SO_6$".

6. *Diazonaphtol (*S. 1551*).

Naphtalindiazooxyd $C_{10}H_6<{O \atop N}>N$ *und* **Nitronaphtalindiazooxyd** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1541 und Spl. Bd. IV, S. 1119.*

4-Brom-1-Diazonaphtol(2) $C_{10}H_5ON_2Br = O:C_{10}H_5Br:N_2$. *B.* Aus 2,4-Dibromnaphtalin-1-Diazoniumsulfat (S. 1119) in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Natrium-Acetat (ORTON, *P. Ch. S.* Nr. 258). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 132—133° (unter Zersetzung).

*__Diazonaphtolsulfonsäuren__ $C_{10}H_6O_4N_2S = HO_3S.C_{10}H_5<{N_2 \atop O}>$ (*S. 1551*). Zersetzungsgeschwindigkeit in wässeriger Lösung: CAIN, NICOLL, *Soc.* **83**, 218, 219. Ueber Verwendung von Diazosulfonaphtolsulfonsäuren, welche durch Einwirkung von Natriumbisulfit auf die Diazoverbindungen der Aminonaphtolsulfonsäuren entstehen, siehe: OEHLER, D.R.P. 121226; *C.* **1901** II, 75.

Die Artikel: „*[2-Nitro-p-Phenylendiaminazo]-2-Naphtol-3,6-Disulfonsäure" (*S. 1551, Z. 14 v. u.*) und „*Nitrobenzol-2,5-Disazo-β-Naphtoldisulfonsäure(3,6)" (*S. 1551, Z. 9 v. u.*) *sind hier zu streichen. Vgl. statt dessen S. 1045.*

S. 1551, Z. 5 v. u. statt: „**Diazoresorcin**" *lies:* „**Diazobrenzkatechin**".

8. *Derivate des Diazoresorcins (*S. 1552*).

Anhydro-3-Methoxy-6-Nitro-4-Diazophenol $C_7H_5O_4N_3$ = Zur Constitution vgl.: MELDOLA, EYRE, *P. Ch. S.* Nr. 238. *B.* Aus 4,5-Dinitro-2-Aminoanisol (Spl. Bd. II, S. 421, Z. 29 v. o.) durch Einwirkung von Nitrit in essigsaurer Lösung (M., WECHSLER, *Soc.* **77**, 1173; M., E., *P. Ch. S.* Nr. 238). — Gelbe Nadeln oder Schuppen, die bei 178° explodiren. Aus Petroleumäther und siedendem Wasser umkrystallisirbar. Liefert beim Eintragen in alkoholische Natronlauge 4-Nitroresorcin-1-Methyläther (Hptw. Bd. II, S. 924). Ist gegen Säuren ziemlich beständig. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure entsteht 4-Nitro-6-Jodresorcin-1-Methyläther.

$O.CH_3$
⬡ · N:N
O ·
NO_2

9. *Tetrazobiphenol $C_{12}H_6O_2N_4 = \left[-C_6H_3<{N_2 \atop O}>\right]_2$ (*S. 1552*).

2) *4,4'-Tetrazo-Biphenol(3,3').* **Tetrazobianisol** $\left[-C_6H_3(O.CH_3).N_2.OH\right]_2$. — **Bianisolbisdiazoniumchlorid** $C_{14}H_{12}O_2N_4Cl_2 = [-C_6H_3(O.CH_3).N_2.Cl]_2$. *B.* In ein Gemisch von o-Dianisidin (Spl. Bd. II, S. 601) mit absolutem Alkohol wird erst Chlorwasserstoff und dann salpetrige Säure eingeleitet (STARKE, *J. pr.* [2] **59**, 222). Gelbliches Pulver. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Schwärzt sich beim Erhitzen. Zersetzung in wässeriger Lösung: CAIN, NICOLL, *Soc.* **81**, 1440. — $C_{14}H_{12}O_2N_4(HSO_4)_2 = [-C_6H_3(O.CH_3).N_2.SO_4H]_2$. *B.* Ein Gemisch von o-Dianisidinsulfat und verdünnter Schwefelsäure wird unter Eiskühlung mit salpetriger Säure behandelt und das Product mit Alkohol und Aether gefällt (ST., *J. pr.* [2] **59**, 221). Gelbliches Pulver. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Verpufft bei 149°. — **Tetrazobianisoldisulfonsaures Natrium** $[-C_6H_3(O.CH_3).N_2.SO_3.Na]_2 + 3H_2O$. *B.* Die Lösung von Bianisolbisdiazoniumchlorid (s. o.) wird in Natriumsulfitlösung gegossen (ST.). Gelbe Nadeln aus Wasser. — $[-C_6H_3(O.CH_3).N_2.SO_3K]_2 + H_2O$. Fällt aus der Lösung des Natriumsalzes (s. o.) bei Zusatz von Chlorkalium. Gelbe haarförmige Büschel (ST.).

9a. Trirhodandiazoniumrhodanid $(NCS)_3C_6H_2.N_2.SCN$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1528.*

E. *Diazoderivate der Säuren (*S. 1552—1558*).

1. *Diazobenzoësäuren $C_7H_6O_3N_2 = HO.N_2.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1552—1556*).

1) ***o-Diazobenzoësäure*** (*S. 1552—1553*). Durch Einwirkung von ammoniakalischer Kupferoxydullösung entsteht als Hauptproduct Diphensäure (Spl. Bd. II, S. 1092), während die m- und p-Diazobenzoësäure (Hptw. Bd. IV, S. 1553, 1554) bei dieser Reaction Azobenzoësäuren liefern; Kupferwasserstoff in saurer sowohl wie in ammoniakalischer Lösung wandelt in Benzoësäure um (VORLÄNDER, MEYER, *A.* **320**, 138). Durch Behandlung mit SO_2 in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Kupferpulver entsteht Dithiosalicylsäure (Spl. Bd. II, S. 900) (HENDERSON, *Am.* **21**, 208). — $HO_2C.C_6H_4.N_2Cl_2J$. Bräunlichgelbe Blätter. Schmilzt bei 108—109° unter Zersetzung und schwacher Verpuffung (FRÖHLICH, D.R.P. 87970; *Frdl.* **IV**, 1103).

***o-Benzazimid, Oxy-β-Phentriazin** $C_7H_5ON_3 = C_6H_4<{C(OH):N \atop N=N}$ (*S. 1553*). *B.* Durch Oxydation von Iz-Aminoindazol (S. 796) mit $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, KSO_4 oder H_2O_2 (BAMBERGER, v. GOLDBERGER, *B.* **31**, 2637; *A.* **305**, 359). — Schmelzp.: 213°. Beim Zufügen von α-Naphtylamin zur siedenden Eisessiglösung tritt eine rothe, nach dem Erkalten der Flüssigkeit rothviolette Färbung auf. Beim Schmelzen mit Resorcin entsteht ein rother Farbstoff.

S. 1553, Z. 27 v. u. statt: „J. pr. 48" lies: „J. pr. [2] 43".

N-Anilino-Benzazimid, N-Anilino-β-Phentriazon $C_{13}H_{10}ON_4 = C_6H_4<{CO.N.NH.C_6H_5 \atop N=N}$. *B.* Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf a,b-o-Aminobenzoylphenylhydrazin (S. 427), neben sehr viel N-1-Phenylisindazolon (S. 581) (KÖNIG, REISSERT, *B.* **32**, 783, 792). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 135° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Aceton, etwas schwerer in Benzol.

2) ***m-Diazobenzoësäure*** (*S. 1553—1554*). — **m-Benzoësäurediazoniumchlorid.** *B.* Aus dem Hydrochlorid der m-Aminobenzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1256) durch Isoamylnitrit in etwas saurer alkoholischer Lösung (EULER, *A.* **325**, 302). Gelblichweisse Krystalle. Schmilzt (vorsichtig erhitzt) bei 149—150°. — m-Diazobenzoësaures Natrium liefert mit Glykose in alkalischer Lösung ein bräunlichgelbes alkalilösliches Product (CONRAD, v. MOTESICZKY, D.R.P. 110903; *C.* **1900** II, 609).

m-Diazohippursäure $HO.N_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$ *s. Hptw. Bd. II, S. 1188.*

3) ***p-Diazobenzoësäure*** (*S. 1554*). — **p-Benzoësäurediazoniumchlorid.** *B.* Aus dem Hydrochlorid der p-Aminobenzoësäure (Hptw. Bd. II, S. 1271) durch Isoamylnitrit in etwas saurer alkoholischer Lösung (EULER, *A.* **325**, 302). Weisse Nadeln.

[illegible]

2. *Derivate der Säuren [illegible]

[illegible]

3. *Derivate der Säuren [illegible]

[illegible]

4. *Diazozimmtsäure [illegible]

[illegible]

5a. Derivat der Triphenylessigsäure. [illegible]

5b. Derivat der Diphenyl-m-tolylessigsäure. [illegible]

6. *Derivate der Säuren $C_7H_6O_3$ (S. 1556—1557).

*5-Diazosalicylsäure $C_7H_4O_3N_2$ = (S. 1556—1557). Explodirt bei 155° (Arzen, P. Ch. S. Nr. 215). — $C_6H_3(OH)(CO_2H).N_2.Cl$. Fast farblose Nadeln. Zersetzt sich gegen 145°, explodirt gegen 155°. Verliert nicht HCl. — $C_6H_3(OH).CO_2K.N_2.SO_3K$. Gelbe Platten aus Wasser. Ziemlich beständig.

3-Diazosalicylsäure $C_7H_4O_3N_2$ = $HO_2C.C_6H_3<\frac{O}{N}>N$. B. Durch Diazotiren der 3-Aminosalicylsäure (Spl. Bd. II, S. 946) mittels $NaNO_2$ in Eisessig (Zahn, J. pr. [2] 61, 534). — Gelbe Nadeln aus Aceton. Zersetzt sich bei 155°.

7a. Derivat der α-Phenyl-3-Oxyzimmtsäure $C_{15}H_{12}O_3$ = $HO.C_6H_4.CH:C(C_6H_5).CO_2H$.

α-Phenyl-6-Diazo-3-Methoxyzimmtsäure $C_{16}H_{14}O_4N_2$ = $(HO.N_2)(CH_3O)C_6H_3.CH:C(C_6H_5).CO_2H$. B. Das Sulfat entsteht durch Eintropfen einer mit Nitrit versetzten alkalischen Lösung der α-Phenyl-6-Amino-3-Methoxyzimmtsäure in verdünnte Schwefelsäure und mehrstündiges Schütteln der Flüssigkeit (Pschorr, Seidel, B. 34, 4001). — $C_{16}H_{14}O_3N_2.SO_4H$. Gelbliche Prismen (aus verdünnter Schwefelsäure). Verpufft bei 140° bis 150°. Sehr beständig.

7b. Derivat der 3,4-Dioxybenzoësäure $C_7H_6O_4$ = $(HO)_2C_6H_3.CO_2H$.

3-Methoxy-4-Oxybenzoësäure-5-Diazoniumchlorid $C_8H_7O_4N_2Cl$ = $C_6H_2(CO_2H)^1(OCH_3)^3(OH)^4(N_2.Cl)^5$. B. 5-Aminovanillinsäure (Spl. Bd. II, S. 1030) wird in der zehnfachen Menge verdünnter Salzsäure gelöst und bei 0° diazotirt (Vogl, M. 20, 394). — Krystallnadeln.

7c. Derivat der β-Methyl-o,p-Dioxyzimmtsäure $C_{10}H_{10}O_4$ = $(HO)_2C_6H_3.C(CH_3):CH.CO_2H$.

β-Methylumbelliferon-8-Diazoanhydrid $C_{10}H_6O_3N_2$ = [Strukturformel]. B. Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf eine im Dunkle gestellte salzsaure Lösung von 8-Amino-β-Methylumbelliferon (Spl. Bd. II, S. 1041) (v. Pechmann, Obermiller, B. 34, 668). — Gelbrothe Nadeln oder Prismen.

Verpufft, rasch erhitzt, bei 173–175° (manchmal schon bei 135–136°). Im Dunkeln aus Wasser umkrystallisirbar. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Eisessig und conc. Säuren. Lösung in Wasser rothgelb, in Säuren gelb. Die Lösung in 50%iger Schwefelsäure zersetzt sich am Licht rasch unter Abscheidung rother Flocken. Durch Erwärmen mit Kupferpulver liefert sie β-Methylumbelliferon (Spl. Bd. II, S. 1040). Aus der Lösung in conc. Salzsäure krystallisiren gelbe bis gelbbraune Prismen des β-Methylumbelliferon-3-Diazoniumchlorids $(HO)(CH_3)C_9H_3O_2.N(:N)Cl$ aus, die sich beim Erhitzen zersetzen, ohne zu schmelzen. Die rothen alkalischen Lösungen des Diazoanhydrids geben mit Resorcin und β-Methylumbelliferon rothe, mit R-Salz blaue Kuppelungsproducte. $SnCl_2$ reducirt das Diazoanhydrid zu einem Hydrazin. SO_2 und Sulfite werden addirt. Mit Pikrinsäure liefert das bei 175° verpuffende Diazoanhydrid kurze rothe, bei 176–180° verpuffende Prismen; aus dem bei 185° verpuffenden Diazoanhydrid entstehen rothe Nädelchen vom Verpuffungspunkt 160–165°.

β-Methylumbelliferon-3-Diazosulfonsäure $C_{10}H_8O_6N_2S = (CH_3)(OH)C_9H_3O_2.N_2.SO_3H$. — Kaliumsalz $K.C_{10}H_7O_6N_2S + 2H_2O(?)$. *B.* Aus β-Methylumbelliferon-3-Diazoanhydrid (s. o.) und Kaliumsulfit (v. P., O., *B.* **34**, 670). Mikroskopische rothe Nädelchen.

8a. Derivat der α-Phenyl-m,p-Dioxyzimmtsäure $C_{15}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_3.CH:C(C_6H_5).CO_2H$.

α-Phenyl-2-Diazo-3-Oxy-4-Methoxyzimmtsäure $C_{16}H_{14}O_5N_2 = C_6H_2(N:N.OH)(OH)(O.CH_3).CH:C(C_6H_5).CO_2H$ bezw. $N{<}^{N}_{O}{>}C_6H_2(O.CH_3).CH:C(C_6H_5).CO_2H + H_2O$. *B.* Durch Diazotiren von α-Phenyl-2-Amino-3-Oxy-4-Methoxyzimmtsäure in schwefelsaurer Lösung; Ausbeute: ca. 50% der Theorie (PSCHORR, VOGTHERR, *B.* **35**, 4413). — Rothe Nadeln aus Alkohol. Zersetzt sich, langsam erwärmt, bei ca. 110°, rasch erhitzt erst bei 150°. Geht durch Verkochen in 4-Oxy-3-Methoxyphenanthrencarbonsäure(9) über.

9a. Derivat der Gallussäure $C_7H_6O_5 = (HO)_3C_6H_2.CO_2H$.

Diazogallussäureäthylester $C_9H_8O_5N_2 = \begin{matrix} C_6H(OH)_2(CO_2.C_2H_5) & N \\ \vdots & \vdots \\ O & N \end{matrix}$. *B.* Aus Amino-gallussäureäthylester durch salpetrige Säure (POWER, SHEDDEN, *Soc.* **81**, 77). — Röthlichbraune Nadeln (aus verdünnter Essigsäure) mit 1 Mol. H_2O, die bei 182° unter plötzlicher Zersetzung schmelzen; orangegelbe Nadeln aus heissem Wasser. Fast unlöslich in kaltem, löslich in heissem Wasser. Die gelbe Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ dunkelpurpurbraun. Beim Erhitzen mit Wasser im Einschmelzrohre auf 220° wird der Stickstoff völlig eliminirt unter Bildung von Gallussäureäthylester (Hptw. Bd. II, S. 1921)

9b. Derivat der 5-Oxyisophtalsäure $C_8H_6O_5 = HO.C_6H_3(CO_2H)_2$.

5-Oxy-6-Diazo-2,4-Dinitroisophtalonitril $C_6(OH)(N_2.OH)(NO_2)_2(CN)_2$ *s. Spl. Bd. II, S. 382.*

9c. Derivat der α-p-Oxyphenyl-m,p-Dioxyzimmtsäure $C_{15}H_{12}O_5 = (HO)_2C_6H_3.CH:C(C_6H_4.OH).CO_2H$.

α,p-Methoxyphenyl-(3-Oxy-2-Diazoanhydrid)-4-Methoxyzimmtsäure $C_{17}H_{14}O_5N_2 = N{<}^{N}_{O}{>}C_6H_2(O.CH_3).CH:C(CO_2H).C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Durch Diazotiren von α-p-Methoxyphenyl-2-Amino-3-Oxy-4-Methoxyzimmtsäure (PSCHORR, SEYDEL, STÖHRER, *B.* **35**, 4408). — Scharlachrothe Prismen (aus 50 Thln. Alkohol). Verpufft bei 145°. Schwer löslich. Liefert beim Verkochen 4-Oxy-3,6-Dimethoxyphenanthrencarbonsäure(9).

F. *Diazoderivate der Aldehyde, Ketone, Chinone und Basen.

(*S. 1558.*)

Vor I. Derivate des Benzaldehyds.

Nitrodiazobenzaldoximchloride $Cl.N_2.C_6H_3(NO_2).CH:N.OH$ *s.* **Nitrosomethyl-Nitrodiazobenzolchloride**, *Hptw. Bd. III, S. 51, Z. 11 v. u., und Hptw. Bd. IV, S. 1531, Z. 15 v. u.*

Diazobenzaldehydsulfonsäureanhydrid $C_7H_4O_4N_2S = HOC.C_6H_3{<}^{N:N}_{SO_2}{>}O$. *B.* Durch Diazotiren von m-Aminobenzaldehyd-p-Sulfonsäure (E. u. H. ERDMANN, D.R.P. 64736; *Frdl.* **III**, 157). — Hellgelbe kleine Prismen. Sehr wenig löslich.

Vor I. Diazoacetophenon $C_6H_5.CO.CH<\overset{N}{\underset{N}{\ddot{}}}$ *s. Hptw. Bd. III, S. 130.*

I. *Derivate des Benzophenons (*S. 1558*).

p-Diazobenzophenon $C_6H_5.CO.C_6H_4.N_2.OH$.

Benzophenon-anti-p-Diazohydrat $C_{13}H_{10}O_2N_2 = \begin{array}{c} C_6H_5.CO.C_6H_4.N \\ \ddot{} \\ N.OH \end{array}$. *B.* Durch Ansäuern des Kaliumsalzes (s. u.) mit Essigsäure (HANTZSCH, POHL, *B.* **35**, 2971). — Weisser Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser unter raschem Uebergang in das Nitrosamin (s. u.). Giebt in ätherischer Lösung sowie in festem Zustande mit NH_3 ein NH_4-Salz. Reagirt energisch mit Phosphorchloriden, Phenylisocyanat, Acetylchlorid und trockener Salzsäure. Von wässerigen Säuren wird es langsam zu Diazoniumsalz, von sehr verdünnten Alkalien sofort zu anti-Diazotat gelöst. — Kaliumsalz $C_6H_5.CO.C_6H_4.N:N.OK$. *B.* Durch Eintragen von wässerigem Benzophenon-p-Diazoniumnitrat (aus p-Aminobenzophenon) in conc. Kalilauge (1:1) unter Kühlung (H., P., *B.* **35**, 2971). Liefert durch Ansäuern mit Essigsäure Benzophenonantidiazohydrat.

Benzophenon-p-Nitrosamin $C_{13}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.NO$. *B.* Durch Einleiten von CO_2 in die gut gekühlte wässerige Lösung des Kalium-anti-Diazotats (s. o.) (H., P., *B.* **35**, 2972). Gelb gefärbt. Sehr zersetzlich. Löst sich in conc. Säuren nur nach längerer Einwirkung zu Diazoniumsalz, in conc. Alkalien zu anti-Diazotat. Kuppelt mit β-Naphtol langsam. — Hydrochlorid. Beim Einleiten von HCl Gas in die ätherische Lösung des Nitrosamins. Hellgelber, schon durch Wasser zersetzlicher Niederschlag.

*Bis-2,2'-Diazobenzophenonsulfat $C_{13}H_{10}O_9N_4S_2 = CO(C_6H_4.N_2.HSO_4)_2$ (*S. 1558*). *Darst.* aus Diaminobenzophenon und Aethylnitrit s.: HEYL, *J. pr.* [2] **59**, 445.

Ia. Fluorenon-2-Diazoniumhydroxyd $C_{13}H_8O_2N_2$ = (Fluorenon-Ring mit CO-Brücke)·N(:N).OH.

— Chlorid $C_{13}H_7ON_2Cl$. *B.* Durch Diazotiren von 2-Aminofluorenon (DIELS, *B.* **34**, 1766). Goldglänzende, recht beständige Nädelchen. Zersetzt sich bei 128°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Ib. Derivate des Benzoylacetons $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3$.

Anhydrid des Diazo-Benzoylacetons $C_{10}H_8O_2N_2 = \begin{array}{c} CH_3.C.O.N \\ \ddot{}\quad\dot{} \\ C_6H_5.CO.C{-\!\!-}N \end{array}$. *B.* Aus Isonitroso-Benzoylaceton durch Reduction mittels amalgamirter Zinkfeile in schwefelsaurer Lösung und darauffolgende Diazotirung mittels $NaNO_2$-Lösung (WOLFF, *A.* **325**, 137). — Fast weisse Tafeln (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 65–66°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und conc. Salzsäure, unlöslich in kalter Natronlauge. Reducirt FEHLING'sche Lösung in der Wärme und färbt heisse, verdünnte alkoholische Lösung von α-Naphtolnatrium tief blau. Zersetzt sich, auch bei vorsichtigem Erhitzen, in eine amorphe Verbindung und Methylbenzylketon (?). Wird durch kochendes Wasser zersetzt unter Stickstoffentwickelung und Bildung von Methylbenzylketon. Beim Kochen mit Natronlauge entstehen Essigsäure, Benzoësäure und harzige Producte. Wird in verdünnter alkoholischer Lösung von Na_2SO_3, Kaliumacetat oder H_2S kaum angegriffen. Liefert beim Einleiten von H_2S in die mit Eis abgekühlte, mit verdünnter Ammoniumhydrosulfidlösung versetzte alkoholische Lösung neben Methylbenzoylthiobiazol auch Phenylacetothiobiazol (s. u.) (W., *A.* **325**, 170). Indifferent gegen Jod. Liefert bei Einwirkung von sehr verdünnter Natronlauge, von Phenolsalzen oder besser noch Ammoniak Diazoacetophenon (vgl. oben). Spaltet sich beim Erwärmen mit KCN in alkoholisch-wässeriger Lösung in Essigsäure und das Kaliumsalz des Acetophenonazocyanids.

Methylbenzoylthiobiazol $C_{10}H_8ON_2S = \begin{array}{c} CH_3.C.S.N \\ \ddot{}\quad\ddot{} \\ C_6H_5.CO.C-N \end{array}$ (oder **Phenylacetothiobiazol** $\begin{array}{c} C_6H_5.C.S.N \\ \ddot{}\quad\ddot{} \\ CH_3.CO.C-N \end{array}$?). *B.* Neben Phenylacetothiobiazol (S. 1129) beim Einleiten von H_2S (unter Abschluss der Luft) in eine mit verdünnter Ammoniumhydrosulfidlösung versetzte, mit Eis gekühlte Lösung von Benzoylacetondiazoanhydrid (s. o.) in 50%igem Alkohol. Das ölige Reactionsproduct wird mit Aether aufgenommen und mit kalt gesättigter überschüssiger $HgCl_2$-Lösung geschüttelt, wobei sich die Doppelverbindung des Methylbenzoylthiobiazols abscheidet; diese wird in Wasser suspendirt und mit H_2S zerlegt (WOLFF, *A.* **325**, 171). — Weisse Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 43°. Langsam flüchtig

mit Wasserdampf. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke. Sehr leicht löslich in Aether und lauwarmem Alkohol, sehr wenig in Wasser. Färbt sich im zerstreuten Tageslichte erst gelb, dann roth. Sehr beständig gegen kochende Säuren und kalte Natronlauge. Leicht zersetzlich durch heisse Natronlauge in heisser alkoholischer Lösung. Entwickelt in salzsaurer Lösung mit Zinn H_2S und giebt mit conc. Salpetersäure bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure ein gut krystallisirendes (Nitro?-)Derivat (Schmelzp.: 112°). — $C_{10}H_8ON_2S.HgCl_2$. Farblose lichtempfindliche Nadeln (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 129—130°. Dissociirt beim Kochen mit Wasser.

Semicarbazone $C_{11}H_{11}ON_5S$. *B.* Aus Methylbenzoylthiobiazol (s. o.) und salzsaurem Semicarbazid in kalter oder warmer verdünnter, alkoholischer Lösung (W., *A.* **325**, 173).

α-Semicarbazon. Weisse lichtempfindliche Prismen (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 217° (Gasentwickelung). Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

β-Semicarbazon. Nädelchen (aus wenig heissem Alkohol). Schmelzp.: 149—150°. Leicht löslich in Alkohol und conc. Salzsäure. Wird durch anhaltendes Kochen mit Alkohol nicht in das *α*-Semicarbazon (s. o.) umgewandelt.

Phenylacetothiobiazol $C_{10}H_8ON_2S = \begin{array}{c} C_6H_5.C.S.N \\ \ddot{} \quad \ddot{} \\ CH_3.CO.C{-}{-}N \end{array}$ (oder **Methylbenzoylthiobiazol** $\begin{array}{c} CH_3.C.S.N \\ \ddot{} \quad \ddot{} \\ C_6H_5.CO.C-N \end{array}$?). *B.* Neben Methylbenzoylthiobiazol (S. 1128) bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf das Diazoanhydrid des Benzoylacetons (W., *A.* **325**, 174). — Weisse Blätter (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 70°. Etwas schwerer löslich als das Isomere. Verhält sich gegen Säuren und Natronlauge wie das isomere Methylbenzoylthiobiazol. Verbindet sich in verdünnter alkoholischer Lösung nicht mit $HgCl_2$.

Semicarbazon $C_{11}H_{11}ON_5S$. *B.* Beim Erwärmen gleicher Theile Phenylacetylthiobiazol (s. o.) und salzsauren Semicarbazids in verdünntem Alkohol (W., *A.* **325**, 174). — Weiser Nadeln (aus viel heissem Alkohol). Schmelzp.: 207° (Gasentwickelung). Schwer löslich in Aether, Alkohol und Wasser, ziemlich leicht in warmem Chloroform, leicht in conc. Salzsäure.

2. *Diazoderivate des Anthrachinons (*S. 1558*). Vgl. dazu: Wacker, *B.* **35**, 3920.

1-Diazoanthrachinonsulfonsäure(2)-Anhydrid $C_{14}H_6O_5N_2S$ = [Strukturformel: $C_6H_4 \langle (CO)_2 \rangle C_6H_2$ mit $N{=}N$ und SO_2]

B. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf 1-Hydroxylaminoanthrachinonsulfonsäure(2) (Wacker, *B.* **35**, 668, 2597). Durch Diazotirung von 1-Aminoanthrachinonsulfonsäure(2) (W.). — Hellgelbes Pulver. Verpufft bei 142°. Reagirt mit NH_3 unter Bildung von 1-Aminoanthrachinonsulfonsäure(2). Primäre Amine erzeugen Diazoaminoverbindungen, die beim Verkochen ebenfalls Aminoanthrachinonsulfonsäure liefern. Die mit secundären Aminen entstehenden Diazoaminoverbindungen liefern dagegen bei der Zersetzung Oxyanthrachinonsulfonsäure. Mit Hydroxylamin entsteht Diazoanthrachinonsulfonsäurehydroxylamid (S. 1141). Mit Hydrazin entsteht ein Kuppelungsproduct, das beim Verkochen mit Schwefelsäure 1-Amino-4-Oxyanthrachinonsulfonsäure(2) liefert.

2a. Diazocampher $C_{10}H_{14}ON_2$ *s. Hptw. Bd. III, S. 495, Z. 5 v. u.*

2b. Derivate des Thiazols C_3H_3NS.

Diazothiazolhydrat $\begin{array}{l} CH{-}{-}S \\ \ddot{} \qquad \dot{} \\ CH.N:C.N:N.OH \end{array}$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 504 und Berichtigung dazu im Spl. Bd. IV, S. 317.*

2c. Derivat des Methylthiazols C_4H_5NS.

Diazomethylthiazolcarbonsäureester $\begin{array}{l} C_2H_5.O_2C.C \quad S \\ \qquad\quad \ddot{} \quad\ \dot{} \\ CH_3.C.N:C.N:N.OH \end{array}$ und Umwandlungsproducte *s. Hptw. Bd. IV, S. 541.*

2d. Derivat des Indols C_8H_7N.

p-Diazonitrosooxindolchlorid $Cl.N_2.C_6H_3 \langle {CH_2 \atop N(NO)} \rangle CO$, *s. Hptw. Bd. II, S. 1321.*

2e. Derivat des Carbazols $C_{12}H_9N$.

3-Diazocarbazol $HN{:}C_{12}H_7.N_2.OH$. Verwendung zur Herstellung [illegible] Copien: Ruff, Stein, *B.* 34, 1668. Das salzsaure Salz bildet mit den [illegible] werthiger Metalle beständige Doppelsalze von hoher Lichtempfindlichkeit [illegible] 1682). — $C_{12}H_8N_3Cl.ZnCl_2$. Krystalle. Löslich in warmem Wasser. — [illegible] Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Carbazoldiazosulfonsäure $C_{12}H_9O_3N_3S = HN{:}C_{12}H_7.N.N.SO_3H$. [illegible] Natriumsalz aus einer neutralen Lösung des Diazocarbazols mit [illegible] Natriumcarbonat gesättigter Natriumsulfitlösung, zunächst in einer labilen [illegible] die durch Aufkochen in die stabile umgelagert wird (R., St., *B.* 34 [illegible] $C_{12}H_9O_3N_3S$. Aus der Lösung des Natriumsalzes durch Sättigen mit [illegible] Gelber Niederschlag. Schwer löslich in heissem Wasser. — $Na.C_{12}H_8O_3N_3S$. [illegible] Niederschlag. Löslich in heissem Wasser. In Gegenwart von Naphtolen [illegible] lich lichtempfindlich und geeignet zur Herstellung photographischer Copien.

2f. Derivat des Pyrithiazins $C_4H_5N_2S$.

Phenyl-Diazopyrithiazinon $C_{10}H_8O_2N_4S = OC{<}\frac{N(C_6H_5).N}{CH_2 - S}{>}C.N_2.OH$. *B.* [illegible] Zufügen von Natriumnitrit zur gekühlten salzsauren Lösung des Phenyl-A[illegible] zinons (*S.* 756) (Hantzsch, Klamt, *B.* 33, 1158). — Krystallinische Masse. [illegible] an der Luft violett, schwärzt sich bei 75° und zersetzt sich bei 130°. Leicht [illegible] kaltem Alkohol mit violetter Farbe, unlöslich in Aether.

3. *Derivate des Methylpyrazols $C_4H_6N_2$ (*S. 1558*).

1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon-4-p-Azobenzoldiazoniumchlorid $C_{16}H_{13}ON_6Cl$ $= (C_6H_5.N_2C_3HO.CH_3).N.N.C_6H_4.N_2Cl$. *B.* Durch Diazotiren von 4-p-Amidobenzol-[illegible] 3-Methylpyrazolon(5) (*S.* 1079) in salzsaurer Lösung und Aussalzen der Flüssigkeit [illegible] *B.* 33, 197). — Orangegelbe Krystallaggregate (aus Salzwasser von 40°). Sehr [illegible] löslich in reinem Wasser. Die orangerothe Flüssigkeit färbt sich beim Eingiessen in die kalte Soda- oder Natriumacetat-Lösung blau.

3a. Derivat des Pyrimidins $C_4H_4N_2$.

Diazoisonitrosomethyluracil $\begin{matrix} N{:}C(OH).C.N{:}N.OH \\ HO.C.N{-}C.CH{:}N.OH \end{matrix}$ s. *Hptw. Bd. I, S. 1352*.

3b. Diazoindazol $C_7H_6ON_4$ = $C_6H_4{<}\frac{C.N_2.OH}{N.NH}$. *B.* Durch Diazotirung von Amido-

indazol bei Gegenwart von genau abgemessenen Salzsäuremengen [bei Verwendung eines Ueberschusses entsteht salzsaures Indazoltriazolen (s. u.), bei zu wenig Säure Diazoamidoindazol *S.* 1140)] (Bamberger, v. Goldberger, *A.* 305, 351). — Bräunlichgelber Niederschlag. Zersetzt sich bei 127—128°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser. Ist in verdünnter Natronlauge allmählich mit brauner Farbe löslich. Beim Kochen mit Wasser entsteht Indazoltriazolen, mit verdünnter Schwefelsäure unter N_2-Entwickelung ein Phenol (?). Kochende Salzsäure liefert Iz-3-Chlorindazol.

Indazoltriazolen $C_7H_4N_4 = C_6H_4{<}\frac{C{=}N}{N.N.N}$ (nach Bamberger) bezw. **Indiazondiazid** $C_6H_4{<}\frac{C{<}\frac{N}{N}}{N{:}N}$ nach Hantzsch (*B.* 35, 892). *B.* Durch Erwärmen von diazotirtem Amidoindazol mit Kaliumacetatlösung (B., *B.* 32, 1779). — Hellgoldgelbe, glänzende platte Nadeln. Schmelzp.: 105,5—106°. Sehr leicht löslich in Eisessig, heissem Alkohol und Wasser, ziemlich löslich in Aether, schwer in kaltem Ligroin. Theilweise unzersetzt flüchtig mit Wasserdampf. Liefert mit aromatischen Phenolen und Aminen Azofarbstoffe. Wird von Kalilauge zersetzt unter Abscheidung chamoisgelber Flocken. Verdünnte Mineralsäuren lösen unter Salzbildung. Durch Erwärmen mit Alkohol entsteht Indazol; ebenso wirkt Wasser nach längerem Kochen. Conc. Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure wirken unter Bildung von Chlor- bezw. Jodindazol ein. Siedende Bromwasserstoffsäure liefert ein Gemisch von Indazol, Bz-Bromindazol, Bz-Dibromindazol, Pentabromdiindazol, Iz-Bromindazol(?), einem sauren und basischen, bei 118—119° schmelzenden Körpers und einer stark sauren Substanz vom Schmelzp.: 218°. — $C_7H_4N_4.HCl$. Gelbliche Nadeln. Schmelz-

punkt: 201,5° (unter Aufschäumen). — $(C_7H_4N_4.HCl)_2PtCl_4$. Weissgelber krystallinischer Niederschlag; enthält wahrscheinlich Krystallwasser. Schwärzt sich beim Erhitzen, ohne bis 300° zu schmelzen. — $C_7H_4N_4.HgCl_2$. Nädelchen. Schmelzp.: 170—171° (unter Zersetzung). Wenig löslich in Wasser. — $C_7H_4N_4.AgNO_3$. Nädelchen. Explodirt bei 210—211°.

3c. Derivat des Methylindazols $C_8H_8N_2$.

Methylindazoltriazolen $C_8H_6N_4$ = $H_3C \cdot C_6H_2 \langle{}^{\cdot C — N}_{\cdot N.N.N}$ (C und N.N.N durch ‖ und Schrägstrich verbunden). *B.* Durch Diazotiren von 5-Methyl-3-Aminoindazol (S. 797) (Bamberger, *B.* **32**, 1796). — Gelbe rechtwinkelige Platten aus Ligroïn; Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 105,5–106,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroïn, ziemlich leicht in Aether.

3d. Diazo-Dimethylindazol $C_9H_{10}ON_4$ =

$H_3C \cdot C_6H(CH_3) \langle{}^{\cdot C.N_2.OH}_{\cdot N} \rangle NH$

B. Aus Amino-Dimethylindazol (S. 801) durch Diazotirung bei Gegenwart von nicht zu viel Mineralsäure (Bamberger, *A.* **305**, 327). — Gelber schleimiger Niederschlag. Färbt sich beim Trocknen braun. Zersetzt sich bei 130°. Schwer löslich in Wasser, mässig löslich in Alkohol. Kuppelt in alkoholischer Lösung oder in Wasser suspendirt mit alkalischem α-Naphtol zu einem rothen Farbstoff unter intermediärer Blaufärbung. Wenn es vorher durch Salzsäure, Natronlauge oder heisses Wasser in Lösung gebracht war, erfolgt sofortige Rothfärbung. Durch Lösung in Salzsäure entsteht salzsaures Dimethylindazoltriazolen (s. u.); beim Kochen der Lösung entweicht N_2, und es bildet sich 3-Chlor-5,7-Dimethylindazol (S. 592).

Dimethylindazoltriazolen $C_9H_8N_4$ =

$H_3C \cdot C_6H(CH_3) \langle{}^{\cdot C — N}_{\cdot N.N.N}$

B. Durch Diazotiren von Amino-Dimethylindazol (S. 801) (B., *B.* **32**, 1794). — Goldgelbe lichtempfindliche Nadeln aus Ligroïn. Schmilzt bei 80–81°, zersetzt sich oberhalb 120°. Verpufft bei raschem Erhitzen. Ziemlich leicht löslich in heissem Ligroïn und Wasser, sonst sehr leicht löslich. Aus der Lösung in verdünnter Salzsäure fällt H_2PtCl_6 Nädelchen, $AgNO_3$ einen schwer löslichen gelblichen Niederschlag, $HgCl_2$ glänzende, gruppenweis angeordnete Nädelchen (aus Wasser) und Aetzalkalien violettschwarze, grünschimmernde Flocken.

5. *Aminodiazophenylosotriazol $C_8H_6ON_6$ (*S. 1558*).

Acetylderivat *s. Hptw. Bd. IV, S. 1315, Z. 16 v. o.*

6. *Diazotriazolcarbonsäure $C_3HO_2N_5 + H_2O$ =

$\begin{matrix} N:C.N{=}N \\ \quad >N \;|\; \\ HN.C.CO.O \end{matrix}$ $+ H_2O$ (*S. 1558*).

Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Oxytriazolcarbonsäure (S. 764) (Manchot, *B.* **31**, 2445).

6a. Diazo-Triazobenzol *s. Hptw. IV, S. 1528.*

6b. Diazo-Triazobenzoësäure $HO.N_2.C_6H_3(CO_2H)N\langle{}^{N}_{N}$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1556.*

S. 1558, Z. 16 v. u. statt: „**Diazochinaldinanhydrid**" *lies:* „**Diazooxychinaldinanhydrid**".

XII. *Diazoaminoderivate (*S. 1558–1584*).

Nomenclatur. Nach Hantzsch (*B.* **33**, 2558) sind die Diazoaminokörper als „Azoamide" zu benennen, z. B.: $C_6H_5.N:N.NH.C_6H_5$: Benzolazoanilid; $(C_6H_5.N:N)_2NH$: Bisbenzolazoamid.

B. Man zersetzt die aus Diazobenzolimid (S. 786) und Alkylmagnesiumhaloïden entstehenden Producte mit Wasser: $C_6H_5.N\langle{}^{N}_{N} + Hlg\,Mg.R = C_6H_5.N(Mg.Hlg).N:N.R$; $C_6H_5.N(Mg.Hlg).N:N.R + H_2O = C_6H_5.NH.N:N.R + Mg\,Hlg.OH$ (Dimroth, *B.* **36**, 909). Die auf diesem Wege erhältlichen *fettaromatischen Diazoaminoverbindungen* sind sehr

reactionsfähig; im chemischen, nicht aber im physikalischen und physiologischen Verhalten, ähneln sie dem Diazomethan (Spl. Bd. I, S. 843).

Bei der Darstellung *reinaromatischer Diazoaminoverbindungen* (aus Diazokörpern und Aminen) entstehen unter gewissen Bedingungen durch Combination von $R.N_2.OH$ mit $R^1.NH_2$ Substanzen, welche mit den normalen Einwirkungsproducten gleiche Zusammensetzung und gleiches chemisches Verhalten zeigen, aber niedriger schmelzen; es lässt sich daraus eine Andeutung dafür entnehmen, dass vielleicht doch die beiden Verbindungen $R^1.N:N.NH.R$ und $R^1.NH.N:N.R$ gesondert existenzfähig sind (Hantzsch, F. M. Perkin, *B.* **30**, 1394; vgl. dazu Hptw. Bd. IV, S. 1559, Z. 1–24 v. o).

Bei der Combination von $R^1.N_2.OH$ mit $R.NH_2$ entsteht zuweilen neben dem normalen Product $R^1.N_3H.R$ auch das Product $R^1.N_3H.R^1$; es rührt dies daher, dass vor der Combination die Reaction: $R^1.N_2Cl + R.NH_2 = R^1.NH_2 + R.N_2Cl$ eintritt (vgl. H., P., *B.* **30**, 1412).

Beim Kuppeln von Diazoniumverbindungen mit aromatischen Aminen in wässerig-essigsaurer oder neutraler Lösung entsteht nur dann die Diazoaminoverbindung allein, wenn das Amin Anilin oder p-substituirtes Anilin ist, in allen anderen Fällen entsteht nebenher Aminoazoverbindung, die bei Verwendung von m-Toluidin Hauptproduct wird. Substituenten in o-Stellung begünstigen die Bildung von Diazoaminoverbindungen. Wasserstoffionen in der Lösung begünstigen bei Aminen, die Neigung zur Bildung von Aminoazoverbindungen haben, diese Tendenz; daher entstehen dann die Diazoaminoverbindungen am reichlichsten in Pyridinlösung (Mehner, *J. pr.* [2] **65**, 469).

Ueber die Grenzen der Bildung von Diazoaminoverbindungen: v. Niementowski, *C.* **1902** II, 937.

Ueber die Bestimmung des Diazostickstoffs in Diazoaminoverbindungen s. Mehner, *J. pr.* [2] **63**, 304.

A. *Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (*S. 1560–1573*).

I. *Diazoaminobenzol, Benzolazoanilid $C_{12}H_{11}N_3 = C_6H_5.N:N.NH.C_6H_5$ (*S. 1560 bis 1568*). *B.* Durch Zutropfen von 6 g Diazobenzolimid (S. 786) zu einer eisgekühlten Lösung von 10 g Brombenzol (Spl. Bd. II, S. 30) + 1,2 g Mg in 10 g Aether und Zerlegen der sich abscheidenden Doppelverbindung (rothgelbe, an der Luft verwitternde Krystalle), mit Eiswasser und Salmiak; Ausbeute: 71 % der Theorie (Dimroth, *B.* **36**, 910). — Bei der Einwirkung von überschüssiger alkoholischer $HgCl_2$-Lösung auf Diazoaminobenzol findet partielle Umlagerung zu p-Aminoazobenzol (S. 1010) statt (Hantzsch, Perkin, *B.* **30**, 1414). Geschwindigkeit der Umlagerung unter dem Einfluss verschiedener Säuren: Goldschmidt, Salcher, *Ph. Ch.* **29**, 93. Bei der Reduction mit Zinkstaub in alkoholisch-alkalischer Lösung entsteht, neben Benzol, Anilin und Phenylhydrazin, auch etwas Phenyldiimid $C_6H_5.N:NH$ (s. u.) (Vaubel, *B.* **33**, 1711). Diazoaminobenzol reagirt auf eine ätherische C_2H_5MgJ-Lösung oder eine ätherische C_2H_5J-Lösung bei Gegenwart von Mg unter Entwickelung von Aethan und Bildung der Verbindung $C_6H_5.N:N.N(MgJ).C_6H_5$ (s. u.) (Meunier, *C. r.* **136**, 759). Beim Erhitzen mit Anilin auf 150° entstehen Diphenylamin, o- und p-Aminobiphenyl (Spl. Bd. II, S. 349) (Hirsch, D.R.P. 62309; *Frdl.* **III**, 36). — **Hydrochlorid.** Durch Einwirkung von HCl-Gas auf eine Diazoaminobenzollösung (Benzol). Weisse, in Benzol unlösliche, wenig beständige Verbindung. Zersetzt sich an feuchter Luft langsam in Phenol und Anilinchlorhydrat (M., *C. r.* **131**, 51).

Verbindung $C_6H_5.N:N.N(MgJ).C_6H_5$. *B.* Entsteht neben Aethan durch Einwirkung von Diazoaminobenzol auf eine ätherische C_2H_5MgJ-Lösung oder eine ätherische C_2H_5J-Lösung bei Gegenwart von Mg (M., *C. r.* **136**, 759). Braungelbe Krystalle. Löslich in Aether. Wird durch Wasser und Alkohol unter Rückbildung von Diazoaminobenzol zersetzt. — **Cuprosalz** $Cu_2[N(C_6H_5).N:N.C_6H_5]_2$. *B.* Durch Erhitzen einer Diazoaminobenzollösung (Benzol) mit Cu_2O auf dem Wasserbade oder durch Einwirkung einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung auf eine siedende alkoholische Diazoaminobenzollösung (M., *C. r.* **131**, 50). Beim Schütteln einer alkoholischen Lösung von Diazoaminobenzol mit Kupferpulver (M., Rigot, *Bl.* [3] **23**, 103). Kleine, gelb bis orangeroth gefärbte Krystalle. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Ligroïn; löslich in Benzol. Zersetzt sich gegen 270°. Wird durch kalte Schwefelsäure explosionsartig unter Feuererscheinung zersetzt. H_2S fällt aus der Lösung in Benzol Cu_2S aus. — $Cu_2(C_{12}H_{10}N_3)_2.2HCl$. Wird in reinem Zustand erhalten durch Einwirkung von Benzylchlorid auf eine Diazoaminobenzollösung (Benzol) bei Gegenwart von Kupferpulver. Beständige, mikroskopische, hellgelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser, Benzol, Aether und Chloroform. Zersetzt sich gegen 180°, ohne zu schmelzen. Wird durch heisse Alkalilauge in Alkalichlorid und das Cupro-

salz gespalten. — **Cuprisalz** $Cu[N(C_6H_5).N:N.C_6H_5]_2$. *B.* Durch Behandeln einer absolut-alkoholischen Lösung von trockenem Cuprinitrat mit einer schwach alkalischen, alkoholischen Diazoaminobenzollösung (M., *C. r.* **131**, 52). Grünlich schwarze Nadeln. Unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in Benzol. Schmilzt unter Zersetzung gegen 170°. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die Benzollösung wird ohne Stickstoffentwickelung ein gelber Niederschlag gefällt. — *$C_6H_5.N:N.N(Ag)C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Silbernitrit auf freies Anilin oder — rascher und reichlicher — auf Anilinsalze in wässeriger neutraler Lösung (v. Niementowski, v. Roszkowski, *Ph. Ch.* **22**, 150, 155).

Phenyldiimid $C_6H_6N_2 = C_6H_5.N:NH$ (?). *B.* Durch längeres Kochen einer alkoholisch alkalischen Lösung von Diazoaminobenzol mit Zinkstaub, neben Anilin, Benzol, Phenylhydrazin und harzigen Producten (V., *B.* **33**, 1711). — Gelbliches Oel. Kp: 162—164°. Schwer löslich in Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Reducirt Fehling'sche Lösung nicht. Luftbeständig. Nicht explosiv. Riecht stark nach Bittermandelöl. Besitzt basischen und etwas stärker sauren Charakter. Aus saurer Lösung durch Wasserdampf leicht abzutreiben. Starkes Krampfgift.

Oxim des Benzoyldiazoaminobenzols $C_6H_5.N:N.N(C_6H_5).C(:N.OH).C_6H_5$ (?) *s. Hptw. Bd. IV, S. 1582, Z. 14 v. u.*

***Dichlordiazoaminobenzol** $C_{12}H_9N_3Cl_2 = ClC_6H_4.N_2.NH.C_6H_4Cl$ (*S. 1561*). c) 2,2'-Dichlorderivat. Goldgelbe Spiesse, die bei 80° erweichen und bei 90° schmelzen. Sehr leicht löslich in organischen Solventien (v. Niementowski, *C.* **1902** II, 938).

***p-Bromdiazoaminobenzol** $C_{12}H_{10}N_3Br = C_6H_5.N:N.NH.C_6H_4Br$ (*S. 1562*). Wird durch Benzolsulfinsäure glatt in p-Bromanilin (Spl. Bd. II, S. 141) und Benzoldiazosulfon gespalten; das letztere addirt sodann noch 1 Mol. Benzolsulfinsäure zu einem farblosen Additionsproduct (S. 1103) (Hantzsch, *B.* **31**, 641).

***Nitrodiazoaminobenzol** $C_{12}H_{10}O_2N_4 = C_6H_5.N_3H.C_6H_4.NO_2$ (*S. 1563*). b) *m-Nitroderivat (*S. 1563*). Schmelzp.: 129° (Hantzsch, Perkin, *B.* **30**, 1410).

c) *p-Nitroderivat (*S. 1563*). Wird durch Benzolsulfinsäure fast glatt in p-Nitranilin (Spl. Bd. II, S. 143) und Benzoldiazosulfon (vgl. S. 1103) gespalten; nebenher entstehen Spuren von Anilin (H., *B.* **31**, 641).

***4-Nitrodiazobenzolphenylhydrazid, p-Nitrodiphenylbuzylen** $C_{12}H_{11}O_2N_5 = NO_2.C_6H_4.N:N.N(C_6H_5).NH_2$ (*S. 1563, Z. 26 v. u.*). Liefert beim Kochen mit Alkohol unter Stickstoffentwickelung Phenylhydrazin und Nitrobenzol (Wohl, Schiff, *B.* **33**, 2754).

Ueber **Diazoaminobenzol-pp'-Disulfonsäure** $C_{12}H_{11}O_6N_3S_2 = HO_3S.C_6H_4.N:N.NH.C_6H_4.SO_3H$ vgl.: Vaubel, *Z. Ang.* **1900**, 762; Meunier, Rigot, *Bl.* [3] **23**, 105.

Diazomethananilid (Diazobenzolmethylamid?) $C_7H_9N_3 = C_6H_5.NH.N:N.CH_3$ bezw. $C_6H_5.N:N.NH.CH_3$. *B.* Durch Zersetzung der aus Diazobenzolimid (S. 786) und Methylmagnesiumjodid in Aether erhältlichen Doppelverbindung mit Wasser und Salmiak (Dimroth, *B.* **36**, 911). — Farblose Prismen (aus wenig Petroleumäther). Schmelzp.: 37—37,5°. Unzersetzt sublimirbar. Verpufft beim Ueberhitzen. Sehr leicht löslich, ausser in Ligroïn. Spaltet mit Wasser oder Säuren 2/3 seines Stickstoffgehaltes ab unter Bildung von Anilin und Methylalkohol bezw. Säuremethylester.

Bisbenzolazo-Trimethylen-äthylendiamin $C_{17}H_{20}N_6 =$

$$C_6H_5.N:N.N{<}{\begin{matrix}CH_2 & \text{——} & CH_2\\ CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}}{>}N.N:N.C_6H_5.$$

B. Aus Diazobenzol und Trimethylenäthylendiamin (Spl. Bd. I, S. 630) in alkalischer Lösung (Esch, Marckwald, *B.* **33**, 761). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin). Schmelzp.: 118°.

Bis-p-bromdiazobenzol-p-Bromanilin $(C_6H_4Br.N:N)_2N.C_6H_4Br$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1521 und Berichtigung dazu im Spl. Bd. IV, S. 1105.*

3. *Diazoaminotoluol $C_{14}H_{15}N_3 = CH_3.C_6H_4.N_3H.C_6H_4.CH_3$ (*S. 1568—1573*).

1) ****o-Diazoaminotoluol, 2,2'-Dimethyldiazoaminobenzol***

$C_6H_4(CH_3)$·N:N.NH·$C_6H_4(CH_3)$ [Strukturformel: zwei Benzolringe, je mit CH_3 bzw. H_3C in o-Stellung] (*S. 1568*). **Dinitro-Bismethylamino-Diazoaminotoluol**

$C_{16}H_{19}O_4N_7$ = O_2N·$C_6H(CH_3)(NH.CH_3)$·N:N.NH·$C_6H(CH_3)(NH.CH_3)$·NO_2 [Strukturformel: zwei Benzolringe, je mit $CH_3.NH$ bzw. $NH.CH_3$ oben und CH_3 unten]. *B.* Aus 2-Amino-4-Methylamino-

5-Nitrotoluol (S. 866) durch Isoamylnitrit und Salzsäure in Pyridinlösung (Pawlow, J. pr. [2] 62, 519). — Gelbe, Krystallpyridin haltende Krystalle von der Zusammensetzung $3C_{14}H_{13}O_4N_5 + 2C_5H_5N$. Verwittert an der Luft. Schmelzp.: 267.5° (unter Zersetzung). In den meisten Mitteln, ausser siedendem Pyridin und Nitrobenzol, fast unlöslich. Reduction mit Zinkstaub und wässerigem Chlorcalcium liefert 2.5-Diamino-4-Dimethylaminotoluol (S. 77).

o-Diazoaminotoluol-p-Disulfamid *s. Hptw. Bd. IV, S. 1568, Z. 6 v. u.*

2) ***m-Diazoaminotoluol*** $(CH_3)^3C_6H_4.N_2.H.C_6H_4(CH_3)^3$ (*S. 1568*). *B.* Aus salpetersaurem m-Diazotoluol (S. 1112) und m-Toluidin, am besten in kalter Pyridinlösung (Mehner, *J. pr.* [2] 65, 444). — Gelbe Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp.: 50—52°. In organischen Mitteln leicht löslich.

3) ***p-Diazoaminotoluol*** $(CH_3)^4C_6H_4.N_2.H.C_6H_4(CH_3)^4$ (*S. 1568*). *Lässt sich nicht in alkoholischer Lösung, wohl aber beim Behandeln mit salzsaurem p-Toluidin in geschmolzenem p-Toluidin zur entsprechenden Aminoazoverbindung* (p-Toluolazo-p-Toluidin, S. 1029) *umlagern* (Nölting, Witt, *B.* 17, 78).

Verbindung mit Benzoësäure $C_{14}H_{15}N_3.C_7H_6O_2$. Gelbe Nadeln (aus Aether) (Haller, Guyot, *C. r.* 116, 355).

Verbindung mit m-Nitrobenzoësäure. Gelbe Nadeln (H., G.).

***Aziminoditolylamin** $C_{14}H_{13}N_3 = CH_3.C_7H_5\langle{}^{N(C_6H_4.CH_3)}_{N}\rangle N$ (*S. 1569*). *Fernere Angaben über diese Verbindung s. Spl. Bd. IV, S. 795, Z. 1—2 v. o.*

3a) ***m-o-Diazoaminotoluol (2,3'-Dimethyldiazoaminobenzol)*** $(CH_3)^3C_6H_4.N_2.H.C_6H_4(CH_3)^2$. *B.* Hauptproduct der Einwirkung von m-Diazotoluol (S. 1112) auf o-Toluidin (Mehner, *J. pr.* [2] 65, 446). — Reingelbe Krystalle (aus wenig Ligroïn). Schmelzp.: 74°. In Ligroïn leicht löslich. Ist in reinem Zustand auch am Licht beständig.

Carbanilsäurederivat, a-Phenyl-b-m-Tolyl-b-o-Toluolazo-Harnstoff $C_{21}H_{20}ON_4 = (CH_3)^3C_6H_4.N^1(CO.NH.C_6H_5).N:N^1.C_6H_4(CH_3)^2$. *B.* Aus m-o-Diazoaminotoluol durch Phenylisocyanat in Aether (M., *J. pr.* [2] 65, 446). — Farblose Kryställchen. Schmelzpunkt: 114—116° (118—119°). Liefert mit siedendem verdünnten Alkohol ab-Phenyl-m-Tolylharnstoff (Spl. Bd. II, S. 261, Z. 2 v. u.).

3b) ***o-p-Diazoaminotoluol (2,4'-Dimethyldiazoaminobenzol)*** $(CH_3)^2C_6H_4.N_2.H.C_6H_4(CH_3)^4$. *B.* Durch Einwirkung von o-Diazotoluol (S. 1111) auf p-Toluidin bei Gegenwart von Natriumacetat in geringer Menge; reichlicher aus p-Diazotoluol (S. 1112) und o-Toluidin durch Natriumacetat (Mehner, *J. pr.* [2] 65, 432). — Hellgelbe Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 119—120°. In Ligroïn ziemlich leicht löslich.

Carbanilsäurederivat, a-Phenyl-b-p-Tolyl-b-o-Toluolazo-Harnstoff $C_{21}H_{20}ON_4 = (CH_3)^4C_6H_4.N^1(CO.NH.C_6H_5).N:N^1.C_6H_4(CH_3)^2$. *B.* Aus o-p-Diazoaminotoluol und Phenylisocyanat in Aether (M., *J. pr.* [2] 65, 439). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 117—118° (unter Zersetzung). Liefert mit siedendem verdünnten Alkohol o-Kresol und Phenyl-p-Tolylharnstoff.

3c) ***m-p-Diazoaminotoluol (3,4'-Dimethyldiazoaminobenzol)*** $(CH_3)^3C_6H_4.N_2.H.C_6H_4(CH_3)^4$. *B.* Aus diazotirtem m-Toluidin durch p-Toluidinchlorhydrat und Natriumbicarbonat in quantitativer Ausbeute (Mehner, *J. pr.* [2] 65, 424). In geringer Menge neben der entsprechenden Aminoazoverbindung aus p-Toluoldiazoniumchlorid (S. 1112) und m-Toluidin; die Menge der Diazoaminoverbindung steigt aber, wenn die Reaction in Pyridin vorgenommen wird (M.). — Schwefelgelbe Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 96—97°. Bildet mit p-Toluolazo-m-Toluidin Mischkrystalle vom Schmelzpunkt 91—92°.

Carbanilsäurederivat, a-Phenyl-b-m-Tolyl-b-p-Toluolazo-Harnstoff $C_{21}H_{20}ON_4 = (CH_3)^3C_6H_4.N^1(CO.NH.C_6H_5)N:N^1.C_6H_4(CH_3)^4$. *B.* Aus m-p-Diazoaminotoluol und Phenylisocyanat in Aether (M., *J. pr.* [2] 65, 425). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 115° (unter Zersetzung). In Aether ziemlich schwer löslich. Ist in trockenem Zustande beständig. Liefert, mit verdünntem Alkohol gekocht, ausschliesslich Phenyl-m-Tolylharnstoff.

Acetaminotoluolazo-Diäthylamin $C_6H_3(CH_3)(NH.CO.CH_3).N:N.N(C_2H_5)_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1532, Z. 3 v. o.*

Bis-p-Diazotoluolamid $(CH_3.C_6H_4.N:N)_2NH$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1531 und Spl. Bd. IV, S. 1113.*

Bis-p-Diazotoluol-p-Toluid $(CH_3.C_6H_4.N:N)_2N.C_6H_4.CH_3$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1531.*

Nitrobenzoldiazoamino-o-Toluol $C_{13}H_{12}O_2N_4 = O_2N.C_6H_4.N_2H.C_6H_4(CH_3)^1$. a) o-Nitroderivat. *B.* Hauptproduct der Einwirkung von o-Nitrodiazobenzol (S. 1106) auf o-Toluidinsalz in Gegenwart von Natriumacetat (MEHNER, *J. pr.* [2] **65**, 467). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 134—135°.

b) m-Nitrodeivat. *B.* Aus salzsaurem m-Nitrodiazobenzol (S. 1106) und o-Toluidinsalz durch Natriumacetat; durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroleumäther wird die Hauptmenge der zugleich entstehenden Aminoazoverbindung entfernt; der Eindampfungsrückstand der Mutterlaugen wird mechanisch getrennt (M., *J. pr.* [2] **65**, 465). — Gelbe Nädelchen (aus viel Ligroïn). Schmelzp.: 110—111°. Zersetzt sich bei höherer Temperatur.

c) p-Nitroderivat. *B.* Aus p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid (S. 1107) und o-Toluidin (M., *J. pr.* [2] **65**, 462). — Dimorph: bei raschem Abkühlen der Lösungen braungelbe Kryställchen vom Schmelzp.: 135°; bei längerem Verweilen des Niederschlages unter der Flüssigkeit rothe Nadeln vom Schmelzp.: 138—141°. Letztere Modification ist beständiger und weniger löslich.

Benzoldiazoamino-m-Toluol $C_{13}H_{13}N_3 = C_6H_5.N_2H.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus diazotirtem m-Toluidin, Anilinchlorhydrat und Natriumbicarbonat; auch aus Benzoldiazoniumchlorid und m-Toluidin, besonders in kalter Pyridinlösung (M., *J. pr.* [2] **65**, 403). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 86°.

Carbanilsäurederivat, a-b-Diphenyl-m-Toluolazo-Harnstoff $C_{20}H_{18}ON_4 = C_6H_5.N(CO.NH.C_6H_5).N:N.C_7H_7$. *B.* Aus Benzoldiazoamino-m-Toluol (s. o.) durch Phenylisocyanat in Aether (M., *J. pr.* [2] **65**, 405). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 116° (unter Verpuffung). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Wird durch siedenden verdünnten Alkohol gespalten und liefert dabei nur Diphenylharnstoff.

Nitrobenzoldiazoamino-m-Toluol $C_{13}H_{12}O_2N_4 = O_2N.C_6H_4.N_2H.C_6H_4(CH_3)^1$. a) o-Nitroderivat. *B.* Hauptproduct der Einwirkung von o-Nitrobenzoldiazoniumchlorid (S. 1106) auf m-Toluidin in Gegenwart von Natriumacetat. Entsteht in Pyridinlösung fast ausschliesslich (M., *J. pr.* [2] **65**, 461). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 113—115°.

b) m-Nitroderivat. *B.* Aus festem m-Nitrobenzoldiazoniumchlorid (S. 1106) und m-Toluidin in Pyridin (M., *J. pr.* [2] **65**, 460). — Warzenförmige Aggregate aus Benzol. Schmelzp.: 89—92°.

c) p-Nitroderivat. *B.* Aus festem p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid (S. 1107) und m-Toluidin in Pyridinlösung (M., *J. pr.* [2] **65**, 459). — Orangegelbe Nadeln aus Ligroïn. Schmelzp.: 138°. Leicht löslich in Ligroïn.

***Benzoldiazoamino-p-toluol** $C_{13}H_{13}N_3 = C_6H_5.N:N.NH.C_6H_4.CH_3 = C_6H_5.NH.N:N.C_6H_4.CH_3$ (*S. 1569—1570*). *B.* Durch Uebergiessen von Bis-p-diazotoluol-Diphenyltetrazon (S. 1144) mit Aether (WOHL, SCHIFF, *B.* **33**, 2752). — Reagirt gegen Benzolsulfinsäure tautomer und liefert bei der Spaltung neben Anilin auch p-Toluidin (HANTZSCH, *B.* **31**, 642).

***Nitrobenzoldiazoamino-p-Toluol** $C_{13}H_{12}O_2N_4 = O_2N.C_6H_4.N_2H.C_6H_4.CH_3$ (*S. 1571*). b) *p-Nitroderivat (*S. 1571*). Dimorph: feine goldgelbe Nadeln aus Alkohol durch Wasser; derbe, glänzende granatähnliche Krystalle aus Aether oder heissem absolutem Alkohol. Schmelzp.: 158,5—161,5°. Die gelbe Modification ist die unbeständigere, tritt bei raschen Abscheidungen zuerst auf und geht in Berührung mit Lösungsmitteln in die rothe über (MEHNER, *J. pr.* [2] **65**, 449).

c) o-Nitroderivat. *B.* Aus diazotirtem o-Nitranilin, p-Toluidinsalz und Natriumacetat (M., *J. pr.* [2] **65**, 455). — Goldgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 112,5°. Wird erst durch längeres Kochen mit Salzsäure zersetzt.

p-Nitrodiazobenzolbenzylamid $C_{13}H_{12}O_2N_4 = NO_2.C_6H_4.N:N.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von p-Nitrodiazobenzolbenzylhydrazid (S. 1143) mit $KMnO_4$, neben einer bei 168° schmelzenden Verbindung, oder aus p-Nitrodiazobenzol (S. 1107) und Benzylamin in essigsaurer Lösung (WOHL, SCHIFF, *B.* **33**, 2757). — Gelbe Blättchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 99°.

B. *Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} (*S. 1574*).

2. *Derivate des Tetrahydronaphtalins $C_{10}H_{12}$ (*S. 1574*).

3) ***Derivate des ar-Tetrahydro-β-naphtylamins.*** **ar-Diazoaminotetrahydro-β-naphtalin** $C_{20}H_{23}N_3 = C_{10}H_{11}.N_2.NH.C_{10}H_{11}$. *B.* Beim Hinzufügen von Natriumacetat

zur salzsauren Lösung von diazotirtem ar-Tetrahydro-β-naphtylamin und ar-Tetrahydro-β-Naphtylamin selbst (SMITH, *Soc.* **81**, 905). — Bernsteinfarbene Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

p-Brombenzoldiazoamino-ar-Tetrahydro-β-naphtalin $C_{16}H_{16}N_3Br = C_6H_4Br.N_2.NH.C_{10}H_{11}$. Primelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 134° (SMITH, *Soc.* **81**, 905).

Nitrobenzoldiazoamino-ar-Tetrahydro-β-naphtalin $C_{16}H_{16}O_2N_4 = NO_2.C_6H_4.N_2.NH.C_{10}H_{11}$. a) o-Nitroverbindung. *B.* Aus o-Nitrobenzoldiazoniumchlorid (S. 1106) und ar-Tetrahydro-β-naphtylamin in verdünnter Essigsäure (S., *Soc.* **81**, 904). — Gelbe Platten (aus Alkohol + Toluol). Schmelzp.: 134°.

b) p-Nitroverbindung. *B.* Beim Hinzufügen von Natriumacetat zu einer Lösung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid (S. 1107) und ar-Tetrahydro-β-naphtylaminchlorhydrat (S., *Soc.* **81**, 904). — Chocoladenbraune Prismen (aus Alkohol + Toluol). Schmelzp.: 179° (unter heftiger Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroïn. — Mit alkoholischer Natronlauge entsteht eine tief purpurrothe Lösung des Natriumderivates.

p-Toluoldiazoamino-ar-Tetrahydro-β-naphtalin $C_{17}H_{19}N_3 = CH_3.C_6H_4.N_2H.C_{10}H_{11}$. *B.* Aus p-Toluoldiazoniumchlorid (S. 1112) und ar-Tetrahydro-β-naphtylamin oder aus diazotirtem ar-Tetrahydro-β-naphtylamin und p-Toluidin (S., *Soc.* **81**, 902). — Strohfarbene Krystalle (aus Alkohol + Toluol). Schmelzp.: 107°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Petroleumäther. Bei Zersetzung mit kalter Salzsäure entstehen zwei primäre Amine (p-Toluidin und ar-Tetrahydro-β-naphtylamin) und zwei Diazoniumsalze (p-Toluoldiazoniumchlorid und ar-Tetrahydro-β-naphtalindiazoniumchlorid).

C. *Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-12} u. s. w. (*1574—1575*).

I. *Derivate des Naphtalins $C_{10}H_8$ (*S. 1574—1575*).

*S. 1574, Z. 25 v. u. statt: „A. **182**" lies: „A. **183**".*

2-Diazoamino-1-Chlornaphtalin $C_{20}H_{13}N_3Cl_2 = C_{10}H_6Cl.N_2.NH.C_{10}H_6Cl$. *B.* Durch Vereinigung einer Eisessiglösung von 1-Chlor-2-Naphtylamin (1 Mol.) mit einer salzsauren Lösung von 1-Chlornaphtalin-2-Diazoniumchlorid (1 Mol.) (vgl. S. 1119) und Hinzufügen von Natriumacetat (MORGAN, *Soc.* **81**, 98; vgl. auch *Soc.* **81**, 1381). — Goldgelbe Nadeln (aus Chloroform und Benzol). Schmelzp.: 152°. Unlöslich in Aether, leicht löslich in alkoholischer Kalilauge mit orangerotherFarbe. Farbt sich am Licht chocoladenfarbig. Beim Erwärmen mit Salzsäure erfolgt Zersetzung unter Entwickelung von Stickstoff und Bildung von 1-Chlor-2-Naphtylamin (Spl. Bd. II, S. 330) sowie von harzigen Producten.

S. 1574, Z. 19 v. u. füge hinzu: „Schmelzp.: 205—210°".

Nitrobenzol-2-Diazoamino-1-Chlornaphtalin $C_{16}H_{11}O_2N_4Cl = NO_2.C_6H_4.N_2.NH.C_{10}H_6Cl$. a) o-Nitroverbindung. *B.* Aus 1-Chlor-2-Naphtylamin (Spl. Bd. II, S. 330) und o-Nitrobenzoldiazoniumchlorid (S. 1106) in Eisessig (MORGAN, *Soc.* **81**, 1380). — Hellgelbe Blättchen aus Benzol. Zersetzt sich, rasch erhitzt, bei 202—204°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in alkoholischer Natronlauge mit purpurrother Farbe.

b) m-Nitroverbindung. Gelblichbraune Prismen aus Benzol. Zersetzt sich, rasch erhitzt, bei 142°, langsam bei 137° (M., *Soc.* **81**, 1380).

c) p-Nitroverbindung. *B.* Aus p-Nitrodiazobenzol (S. 1107) und 1-Chlor-2-Naphtylamin (Spl. Bd. II, S. 330) oder aus diazotirtem 1-Chlor-2-Naphtylamin und p-Nitranilin (Spl. Bd. II, S. 149) (M., *Soc.* **81**, 99) — Bräunlichgelbe Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 197—198° (unter Zersetzung). Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol. Ist ziemlich löslich in Chloroform, zersetzt sich aber zum Theil beim Kochen der Lösung. Löst sich in alkoholischer Kalilauge mit dunkelpurpurrother Färbung.

Aethylderivat des p-Nitrobenzol-2-Diazoamino-1-Chlornaphtalins $C_{18}H_{15}O_2N_4Cl = NO_2.C_6H_4.N_2.N(C_2H_5).C_{10}H_6Cl$. *B.* Beim Kochen der Lösung des p-Nitrobenzol-2-Diazoamino-1-Chlornaphtalins (s. o) in alkoholischer Kalilauge mit Aethyljodid (M., *Soc.* **81**, 99). — Orangegelbe Prismen aus Benzol. Schmelzp.: 193—194.

β-Naphtalindiazoamino-ar-Tetrahydro-β-naphtalin $C_{20}H_{19}N_3 = C_{10}H_7.N_2.NH.C_{10}H_{11}$. Durch Hinzufügen einer diazotirten Lösung von β-Naphtylamin zu einer Lösung von ar-Tetrahydro-β-Naphtylamin (Hptw. Bd. II, S. 588) in verdünnter Salzsäure und Behandeln der Mischung mit Natriumacetat (SMITH, *Soc.* **81**, 906). — Gelbe Platten aus Ligroïn. Schmelzp.: 137,5°.

D. *Derivate der Phenole und Alkohole (*S. 1575—1576*).

5. Derivat des Di-o-tolylhydrols.

p-Dinitrodiphenyltetrazodimethyldiamino-Di-o-tolylhydrol $C_{29}H_{28}O_5N_8 = [NO_2.C_6H_4.N:N.N(CH_3).C_6H_3(CH_3)]_2CH.OH$. *B.* Bei der Einwirkung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid (S. 1107) auf Dimethyldiaminodi-o-tolylhydrol (GREEN, WRIGHT, *C.* **1903** I, 399.) — Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 168—169°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Benzol. Löst sich in warmen Säuren unter Stickstoffentwickelung und Rückbildung des Hydrols.

E. *Derivate der Säuren (*S. 1577—1578*).

1. *Diazoaminobenzoësäure $C_{14}H_{11}O_4N_3 = HO_2C.C_6H_4.N_2H.C_6H_4.CO_2H$ (*S. 1577 bis 1578*).

1) ***3,3'-Diazoaminobenzoësäure** (*S. 1577*). ***Diäthylester** $C_{18}H_{19}O_4N_3 = C_{14}H_9N_3O_4(C_2H_5)_2$ (*S. 1577*). Schmelzp.: 146° (BAUER, EINHORN, *A.* **319**, 339).

5) ***2,2'-Diazoaminobenzoësäure, o-Diazoaminobenzoësäure.*** Braungelbe Täfelchen. Schmelzp.: 123°. Sehr leicht löslich in organischen Solventien, unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien (v. NIEMENTOWSKI, *C.* **1902**, II, 938).

Monomethylester $C_{15}H_{13}O_4N_3 = CH_3.O_2C.C_6H_4.N_2H.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus diazotirtem Anthranilsäuremethylester (Spl. Bd. II, S. 780) und Anthranilsäure (Spl. Bd. II, S. 779) durch Natriumacetat (MEHNER, *J. pr.* [2] **63**, 291). — Mikroskopische Nädelchen (aus Alkohol durch Wasser). Schmelzp.: 127°. Zersetzt sich beim Kochen mit verdünntem Alkohol. — $NH_4C_{15}H_{12}O_4N_3$. Gelber Krystallniederschlag (aus Aether durch NH_3). Schwer löslich in Wasser. Die alkoholische Lösung giebt mit Metallsalzen meist gelbe Niederschläge, mit $CuSO_4$ einen hellgrünen, mit $FeCl_3$ einen gelbbraunen. — Anilinsalz. Hellgelber Niederschlag.

Dinitril s. *Hptw. Bd. IV, S. 1566, Z. 2 v. u.*

Benzoldiazo-o-Aminobenzoësäure, Benzolazo-o-Aminobenzoësäure, Diazoaminobenzol-o-Carbonsäure $C_{13}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5.N_2H.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus N-Phenyl-Phentriazon (S. 804) durch warme Alkalien (MEHNER, *J. pr.* [2] **63**, 270), aus Benzoldiazoniumsalzen und Anthranilsäure-Hydrochlorid (Spl. Bd. II, S. 780) durch Natriumacetat; auch in Pyridinlösung aus Benzoldiazoniumnitrat und Anthranilsäure oder aus o-Diazobenzoësäure (S. 1125) und Anilin (M.). — Weisse Blättchen (aus kaltem Benzol-Petroleumäther). Schmelzp.: 121° (unter Verpuffung). Ist sehr zersetzlich. Wird durch Mineralsäuren gespalten. Lässt sich nicht rückwärts in das Phenylphentriazon überführen. Liefert mit Anilin und Anilinchlorhydrat p-Aminoazobenzol (S. 1010). — $NH_4.C_{13}H_{10}O_2N_3$. Gelbe Nadeln aus Aether. Ziemlich löslich in Alkohol. Zersetzt sich mit Wasser. — $NaC_{13}H_{10}O_2N_3$. *B.* Aus Phenylphentriazon oder aus Diazoaminobenzol-o-Carbonsäureester (s. u.) durch alkoholisches Natron. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Fast unlöslich in Wasser.

Methylester $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5.N_2H.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *B.* Aus diazotirtem Anthranilsäuremethylester (Spl. Bd. II, S. 780) durch Anilinsalz und Natriumacetat als bald erstarrende schmierige Masse (M., *J. pr.* [2] **63**, 263). Ferner aus Anthranilsäuremethylester und Benzoldiazoniumnitrat in Pyridinlösung, aber nicht in Wasser (M.). — Schwefelgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 71°. Leicht löslich in Aether, unlöslich in Wasser. Geht beim Kochen mit verdünntem Alkohol in N-Phenylphentriazon (S. 804) über. Lässt sich nicht in eine Aminoazoverbindung umlagern. Durch Antranilsäureester-Hydrochlorid erhält man Spuren einer Base (Nädelchen; Schmelzp.: 107°).

Aethylester $C_{15}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5.N_2H.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Anthranilsäureäthylester (Spl. Bd. II, S. 780) oder dessen Formylverbindung durch Diazotiren und Kuppeln mit Anilin (M., *J. pr.* [2] **64**, 74) — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 76°. Dem Methylester (s. o.) sehr ähnlich. Geht beim Kochen mit verdünntem Alkohol in N-Phenylphentriazon (S. 804) über.

Nitrobenzoldiazo-o-Aminobenzoësäure, Nitro-Diazoaminobenzol-o-Carbonsäure $C_{13}H_{10}O_4N_4 = O_2N.C_6H_4.N_2H.C_6H_4.CO_2H$. a) o-Nitroverbindung. *B.* Aus diazotirtem o-Nitranilin (Spl. Bd. II, S. 142) und Anthranilsäure (Spl. Bd. II, S. 779) (MEHNER, *J. pr.* [2] **63**, 299). — Gelbe mikroskopische Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 140° (unter Zersetzung). In heissem Alkohol und in Natronlauge roth löslich.

b) m-Nitroverbindung. *B.* Analog der o-Verbindung (s. o.) (M., *J. pr.* [2] **63**, 299). — Mikroskopische Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 166,5° (unter Zersetzung). In Alkohol dunkelgelb, in Natronlauge roth löslich.

Methylester $C_{14}H_{12}O_4N_4 = O_2N.C_6H_4.N_2H.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *B.* Aus salzsaurem Anthranilsäuremethylester (Spl. Bd. II, S. 780) und Aethylnitrit bei —12° auf Zusatz von m-Nitranilin (Spl. Bd. II, S. 143) in kaltem Alkohol (M., *J. pr.* [2] **63**, 287). — Salmiakähnliche hellgelbe Krystalle. Schmelzp.: 167°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

c) p-Nitroverbindung. *B.* Analog der o-Nitroverbindung (S. 1137) (M., *J. pr.* [2] **63**, 300). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 171° (unter Zersetzung). In Alkohol mit rother, in Natronlauge mit violetter Farbe löslich.

Methylester $C_{14}H_{12}O_4N_4 = O_2N.C_6H_4.N_2H.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *B.* Analog der m-Verbindung (s. o.) (M., *J. pr.* [2] **63**, 290). — Goldgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 184°.

Toluoldiazo-o-Aminobenzoësäure, Methyl-Diazoaminobenzolcarbonsäure $C_{14}H_{13}O_2N_3 = CH_3.C_6H_4.N_2H.C_6H_4.CO_2H$. a) o-Toluolderivat. *B.* Aus N-o-Tolyl-Phentriazon (S. 804—805) durch alkoholisches Natron (MEHNER, *J. pr.* [2] **63**, 303). — Gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 95—96° (unter Zersetzung). Leicht löslich in organischen Mitteln, unlöslich in Wasser. Sehr zersetzlich. — $Na.C_{14}H_{12}O_2N_3$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Die alkoholische Lösung liefert mit Metallsalzen gelbe Niederschläge, mit $CuSO_4$ einen blaugrünen, mit $FeCl_3$ einen braunen Niederschlag.

Methylester $C_{15}H_{15}O_2N_3 = CH_3.C_6H_4.N_2H.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *B.* Aus o-Toluoldiazoniumchlorid (S. 1111—1112) und Anthranilsäuremethylester (Spl. Bd. II, S. 780) durch Natriumacetat (M., *J. pr.* [2] **63**, 276). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 69,5°. Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol.

b) m-Toluolderivat. *B.* Aus m-Toluoldiazoniumchlorid (S. 1112) und Anthranilsäure (Spl. Bd. II, S. 779), auch aus dem Ester (s. u.) durch Verseifung oder aus m-Tolylphentriazon (S. 805, Z. 4 v. o.) (M., *J. pr.* [2] **63**, 296). — Gelbliche Blätter aus CS_2. Schmelzp.: 114° (unter Zersetzung). Leicht löslich in heissem Benzol und Alkohol, unlöslich in Wasser. Zersetzt sich beim Kochen der Lösungen. — Ammoniumsalz. Gelber Niederschlag in Aether. Die alkoholische Lösung giebt mit Metallsalzen meist gelbe Niederschläge, mit $CuSO_4$ einen grünen.

Methylester $C_{15}H_{15}O_2N_3 = CH_3.C_6H_4.N_2H.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *B.* Analog der o-Verbindung (s. o.) (M., *J. pr.* [2] **63**, 277). — Hellgelbe Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 87,5°. Leicht löslich in Ligroïn.

c) p-Toluolderivat. Hellgelbe Blättchen aus CS_2. Schmelzp.: 118° (unter Zersetzung) (M., *J. pr.* [2] **63**, 297). — Ammoniumsalz. Hellgelbe Blättchen. Die alkoholische Lösung giebt mit Metallsalzen meistens gelbe Niederschläge, mit $CuSO_4$ einen grünen, mit $FeCl_3$ einen braunen.

Methylester $C_{15}H_{15}O_2N_3 = CH_3.C_6H_4.N_2H.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *B.* Analog der o-Verbindung (s. o.) (M., *J. pr.* [2] **63**, 277). — Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 115,5°. Löslich in heissem Alkohol.

a-m-Xyloldiazo-o-Aminobenzoësäure $C_{15}H_{15}O_2N_3 = H_3C\cdot\langle C_6H_3 \rangle(CH_3)\cdot N_2H.C_6H_4.CO_2H$

B. Aus N-m-Xylyl-Phentriazon (S. 805) durch alkoholisches Natron (MEHNER, *J. pr.* [2] **63**, 303). — Gelbe Blättchen aus CS_2. Schmelzp.: 117° (unter Verpuffung). Leicht löslich in Benzol und Alkohol, unlöslich in Wasser. — $Na.C_{15}H_{14}O_2N_3$. Gelbe Nädelchen. Die alkoholische Lösung giebt mit den meisten Metallsalzen einen gelben Niederschlag, mit $CuSO_4$ einen graublauen, mit $FeCl_3$ einen braunen.

Methylester $C_{16}H_{17}O_2N_3 = (CH_3)_2C_6H_3.N_2H.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *B.* Aus Anthranilsäuremethylester (Spl. Bd. II, S. 780) und diazotirtem a-m-Xylidin (Spl. Bd. II, S. 310) (M., *J. pr.* [2] **63**, 282). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 85°.

F. *Derivate der Aldehyde, Ketone und Chinone (*S. 1578—1579*).

2. *Derivate des Benzaldehyds C_7H_6O (*S. 1579*).

o-Diazoaminobenzaldoxim, o-Aldoximophenylazo-o-Aldoximoanilid

$C_{14}H_{13}O_2N_5 = C_6H_4\begin{cases}\cdot CH{:}N.OH & HO.N{:}HC\cdot \\ \cdot N{:}N — & —NH\cdot\end{cases}C_6H_4$. *B.* Bei der Einwirkung von Nitrit

auf o-Aminobenzaldoxim (Spl. Bd. III, S. 38) in verdünnter salzsaurer Lösung (Bamberger, Demuth, *B.* **34**, 1332). — Gelber amorpher Körper. Zersetzt sich bei 73—74°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton. Bei der Einwirkung von Kalilauge entsteht o-Azidobenzaldehyd (S. 803) neben etwas o-Aminobenzaldehyd (Spl. Bd. III, S. 12) und Anthranilsäure (Spl. Bd. II, S. 779).

5. *3,4-Azimino-1,2-Napthochinon (*S. 1579*). *Der Artikel ist hier zu streichen; vgl. dagegen Spl. Bd. III, S. 283, Z. 26—21 v. u.*

6. Derivate des Anthrachinons $C_{14}H_8O_2$.

Anthrachinonsulfonsäurediazodiäthylamid $C_{18}H_{17}O_5N_3S$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(N:N.N(C_2H_5)_2)(SO_3H)$. *B.* Aus Diazoanthrachinonsulfonsäureanhydrid (S. 1129) und kohlensaurem Diäthylamin (Wacker, *B.* **35**, 2599). — Na.Ä. Schwer löslich in kaltem Wasser. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht 1-Oxyanthrachinonsulfonsäure(2) (Hptw. Bd. III, S. 420).

Anthrachinonsulfonsäurediazoaminobenzol $C_{20}H_{13}O_5N_3S$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(N:N.NH.C_6H_5)(SO_3H)$. *B.* Aus Diazoanthrachinonsulfonsäureanhydrid (S. 1129) und Anilin in Gegenwart von Kaliumacetat (W., *B.* **35**, 2598). Liefert beim Kochen mit Schwefelsäure 1-Aminoanthrachinonsulfonsäure(2) (Spl. Bd. III, S. 299). — K.Ä. Ziegelrothes Pulver.

G. *Derivate der Basen (*S. 1580—1583*).

1. *Derivate des Piperidins (*S. 1580—1581*).

p-Brombenzoldiazopiperidid, Piperidinazo-p-Brombenzol $C_{11}H_{14}N_3Br$ = $BrC_6H_4.N:N.NC_5H_{10}$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf Piperidinazobenzol (Hptw. Bd. IV, S. 1580) in CS_2 (Wallach, *C.* **1899** II, 1050). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 55°. Giebt bei Einwirkung von HBr p-Dibrombenzol (Spl. Bd. II, S. 30).

***p-Nitrobenzoldiazopiperidid, Piperidinazo-p-Nitrobenzol** $C_{11}H_{14}O_2N_4$ = $O_2N.C_6H_4.N:N.NC_5H_{10}$ (*S. 1580*). Rhombische Tafeln. D: 1,305 (Fels, *Z. Kr.* **37**, 489).

p-Oxybenzoldiazopiperidid $C_{11}H_{15}ON_3$ = $HO.C_6H_4.N:N.NC_5H_{10}$. *B.* Aus diazotirtem p-Aminophenol (Spl. Bd. II, S. 397) und Piperidin (W., *C.* **1899** II, 1050). — Schmelzp.: 87—88°.

p-Methoxybenzoldiazopiperidid $C_{12}H_{17}ON_3$ = $CH_3.O.C_6H_4.N:N.NC_5H_{10}$. Gelbe, benzaldehydartig riechende Krystalle. Schmelzp.: 33—34° (W., *C.* **1899** II, 1050).

***Piperidinazo-p-Benzolsulfonsäure, p-Sulfobenzoldiazopiperidid** $C_{11}H_{15}O_3N_3S$ = $HO_3S.C_6H_4.N:N.NC_5H_{10}$ (*S. 1580*). Durch Einwirkung von Brom auf die eiskalte wässerige Lösung entsteht 2,4-Dibromdiazobenzolperbromid (S. 1105) (W., *C.* **1899** II, 1050).

Carboxybenzoldiazopiperidid $C_{12}H_{15}O_2N_3$ = $HO_2C.C_6H_4.N:N.NC_5H_{10}$. a) o-Carboxylverbindung. *B.* Aus diazotirter 2-Aminobenzoësäure (Spl. Bd. II, S. 779) und Piperidin (W., *C.* **1899** II, 1050). — Weisse Blättchen. Schmelzp.: 84°.

b) m-Carboxylverbindung. *B.* Aus diazotirter m-Aminobenzoësäure (Spl. Bd. II, S. 787) und Piperidin (W., *C.* **1899** II, 1050). — Schmelzp.: 123°.

c) p-Carboxylverbindung. *B.* Aus diazotirter p-Aminobenzoësäure (Spl. Bd. II, S. 789) und Piperidin (W., *C.* **1899** II, 1050). — Schmelzp.: 158° (unter Zersetzung).

Bromtoluoldiazopiperidid $C_{12}H_{16}N_3Br$ = $H_3C.C_6H_3(Br).N:N.NC_5H_{10}$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 52—53°. Giebt beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure das 3,4-Dibromtoluol (Hptw. Bd. II, S. 61) (Wallach, *C.* **1899** II, 1050).

S. 1580, Z. 15 v. u. statt „$C_{19}H_{16}N_4O$" lies: „$C_{19}H_{18}N_4O_2$".

Ditolylketondiazopiperidin s. *Hptw. Bd. IV, S. 1579.*

3. *Pyrrolazo-p-Dimethylanilin (*S. 1581*). *Der Artikel ist hier zu streichen; vgl. dagegen Hptw. Bd. IV, S. 1483, Z. 6 v. o.*

3a. Diazoaminopyridin *s. Hptw. Bd. IV, S. 1582.*

5. *Derivate des 1,2,3,4-Tetrahydro-6-Methylchinolins (*S. 1581*).
Benzoldiazoamino-6-Methyltetrahydrochinolin *s. Hptw. Bd. IV, S. 1484.*

8a. 6-Benzoldiazoaminochinolin $C_{15}H_{12}N_4$ = $NC_9H_6.NH.N:N.C_6H_5$. *B.* Man versetzt Benzoldiazoniumchlorid mit der berechneten Menge 6-Aminochinolin (S. 606) in stark verdünnter alkoholischer Lösung und fällt aus dem entstehenden Hydrochlorid die Base mit Natriumacetat (Knüppel, *A.* **310**, 87). — Orangegelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 142°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Aether. — $C_{15}H_{12}N_4.HCl$. Rothe Nadeln. In wässeriger Lösung wenig beständig.

Jodmethylat $C_{16}H_{15}N_4J$ = $\overset{CH_3}{J}$>$NC_9H_6.NH.N:NC_6H_5$. *B.* Aus 6-Benzoldiazoaminochinolin und CH_3J in methylalkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur (K., *A.* **310**, 88). — Tiefrothbraune Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 220°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in heissem Wasser.

S. 1582, Z. 16 v. o. statt: **„Benzolazoantipyrin"** *lies:* **„Benzoldiazoaminoantipyrin"**.

14. *Azobenzolpyrazolon-3-Carbonsäuremethylester (*S. 1582*). *Der Artikel ist hier zu streichen; vgl. dagegen Hptw. Bd. IV, S. 1489, Z. 10 v. u. und Berichtigung dazu im Spl. Bd. IV, S. 1080.*

15a. Derivat des Indazols.
Diazoaminoindazol $C_{14}H_{11}N_7$ = $C_6H_4(N_2HC)N:N.NH(CN_2H)C_6H_4$ (?). *B.* Durch Diazotirung des Iz-3-Aminoindazols (S. 796) in essigsaurer Lösung (Bamberger, v. Goldberger, *A.* **305**, 355). — Dunkelgelb. Schmelzp.: 183°. In organischen Mitteln, ausser Ligroïn, leicht löslich. Leicht zersetzlich. Kuppelt mit α-Naphtylamin in Eisessiglösung.

16. *Trimethylbenzimidazolazo-β-Naphtylamin (*S. 1582–1583*). *Die beiden Artikel* a) ***6-Azoderivat*** *und* b) ***5-Azoderivat*** *sind hier zu streichen; vgl. statt dessen S. 1082 bis 1083 sub Nr.* **26a**, *2.* — *Der Artikel* **„Methylaziminobenzolazobenzolsulfonsäure"** *ist ebenfalls zu streichen; vgl. statt dessen S. 1087 sub Nr.* **42**.

17. Triazobenzoësäure-Diazoamino-Benzol $C_6H_3(CO_2H)(N_3)$·$N:N.NH.C_6H_5$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1556, Z. 6 v. o.*

H. *Azohydroxylamine $R.N_3(OH).R_1$ (*S. 1583–1584*)

1. *Benzolazoverbindungen (*S. 1583–1584*).
Verbindung aus Acetoxim und Benzoldiazoniumhydroxyd $C_{12}H_{16}O_2N_4$ = $(CH_3)_2C:N.O.C(CH_3)_2.N(OH).N_2.C_6H_5$ (Bamberger, *B.* **32**, 1547). — *B.* Beim Eintröpfeln von Benzoldiazoniumchloridlösung in eine alkalische Lösung von Acetoxim (Mai, *B.* **25**, 1688). — Krystalle aus Aether.

Nitroderivat $C_{12}H_{17}O_4N_5$ = $(CH_3)_2C:N.O.C(CH_3)_2.N(OH).N_2.C_6H_4.NO_2$. *B.* Aus Acetoxim und essigsaurem p-Nitrodiazobenzol (S. 1107) (B., *B.* **32**, 1548). — Hellgelbe Blättchen (aus Benzol, Alkohol oder Aceton). Schmelzp.: 153—154°. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung vorübergehend blaugrün, Alkalien lösen mit tiefrother Farbe. Kupferacetat fällt gelbbraune Krystalle.

*Benzolazohydroxyanilid, Diazooxyaminobenzol $C_{12}H_{11}ON_3$ = $C_6H_5.N:N.N(OH).C_6H_5$ (*S. 1583*). *B.* Bei der Einwirkung von Hydroxylamin und Sauerstoff auf Phenylhydroxylamin, neben anderen Producten (Bamberger, *B.* **35**, 3895).

Benzolazohydroxytoluid $C_{13}H_{13}ON_3$ = $CH_3.C_6H_4.N(OH).N_2.C_6H_5$. a) o-Tolylverbindung. *B.* Aus o-Tolylhydroxylamin (Spl. Bd. II, S. 259) und Benzoldiazoniumchlorid (B., Tschirner, *B.* **32**, 1677; B., Risiko, *A.* **316**, 273). — Schwach gelbliche Nadeln

(aus Alkohol oder Ligroïn). Schmelzp.: 79°. Leicht löslich in Benzol und warmem Alkohol, schwer in Petroleumäther. — Kupfersalz. Hell bräunlichrothe (fleischfarbene) Flocken.

b) m-Tolylverbindung. *B.* Aus äquivalenten Mengen m-Tolylhydroxylamin (Spl. Bd. II, S. 262) und Benzoldiazoniumchlorid in schwach salzsaurer Lösung bei 0° (B., R., *A.* **316**, 273). — Strohgelbe Nadeln. Schmelzp.: 125,5°. Sehr leicht löslich in heissem Alkohol und siedendem Ligroïn, leicht in Aether. — Kupfersalz. Hell bräunlichgelbe, gelatinöse Flocken.

c) p-Tolylverbindung. *B.* Aus p-Tolylhydroxylamin und Benzoldiazoniumchlorid (B., T.; B., R.). Aus p-Nitrosotoluol (Spl. Bd. II, S. 45—46) und Phenylhydrazin; daneben entsteht Tolylhydroxylamin (B., *B.* **33**, 3510). — Schwach citronengelbe Nädelchen. Schmelzp.: 124°. Sehr leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol, schwer in Aether, sehr wenig in kaltem Ligroïn. — Kupfersalz. Hell bräunlichgelbe, voluminöse Flocken.

Verbindung $C_{20}H_{18}O_2N_4$ = $C_6H_5.CH:N.O.CH(C_6H_5).N(OH).N_2.C_6H_5$ (vgl. B., *B.* **32**, 1547). *B.* Aus syn- oder anti-Benzaldoxim und Benzoldiazoniumchlorid (MAI, *B.* **25**, 1688). — Krystallinisch (aus Aether). Schmelzp.: 125° (unter Zersetzung).

Benzolazo-Hydroxyxylid $C_{14}H_{15}ON_3$ = $C_6H_3(CH_3)_2.N(OH).N_2.C_6H_5$. a) Derivat des 1,2-Dimethyl-3-Hydroxylaminobenzols. *B.* Aus äquimolekularen Mengen v-o-Xylylhydroxylamin und Benzoldiazoniumchlorid in schwach salzsaurer Lösung bei 0° (B., RISING, *A.* **316**, 276). — Hellgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 105—105,5°. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol und warmem Alkohol, schwer in Petroleumäther. — Kupfersalz. Hell fleischfarbiger Niederschlag.

b) Derivat des 1,2-Dimethyl-4-Hydroxylaminobenzols. Schwefelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 140—141° (B., R., *A.* **316**, 276). Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Petroleumäther. — Kupfersalz. Hellbräunlichgelbe voluminöse Flocken.

c) Derivat des 1,3-Dimethyl-2-Hydroxylaminobenzols. Hell pomeranzengelbe Täfelchen aus Alkohol; fast weisses Krystallpulver aus Aceton. Schmelzp.: 113° (B., R., *A.* **316**, 275). Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in warmem Alkohol, schwer in Petroleumäther. — Kupfersalz. Hellbräunlichgelbe pulverige Fällung.

d) Derivat des 1,3-Dimethyl-4-Hydroxylaminobenzols. Hell citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 82,5—83° (B., R., *A.* **316**, 275). Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Ligroïn. — Kupfersalz. Hellbräunlichgelbe voluminöse Flocken.

e) Derivat des 1,4-Dimethyl-2-Hydroxylaminobenzols. Hellgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 111,5° (B., R., *A.* **316**, 274). Leicht löslich in Aether, Benzol und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol und Ligroïn. — Kupfersalz. Hellbräunlichgelbe Nädelchen.

2. *p-Toluolazoderivate (*S. 1584*).

Verbindung $C_{11}H_{16}O_2N_4$ = $CH_3.CH:N.O.CH(CH_3).N(OH).N_2.C_6H_4.CH_3$ (vgl. BAMBERGER, *B.* **32**, 1547). *B.* Aus p-Toluoldiazoniumchlorid (S. 1112) und Acetaldoxim (MAI, *B.* **25**, 1685). — Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 86°. Schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol.

Verbindung $C_{13}H_{20}O_2N_4$ = $(CH_3)_2C:N.O.C(CH_3)_2.N(OH).N_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus p-Toluoldiazoniumchlorid (S. 1112) und Acetoxim (M., *B.* **25**, 1687). — Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 145—146°. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung tief indigoblau. Schwefelsäure zersetzt die alkoholische Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch unter Bildung von p-Diazotoluolimid, Acetoxim und p-Toluidin (B., *B.* **32**, 1548).

p-Toluolazohydroxyanilid $C_{13}H_{13}ON_3$ = $CH_3.C_6H_4.N:N.N(OH)(C_6H_5)$. *B.* Aus Nitrosobenzol und p-Tolylhydrazin; daneben entsteht Phenylhydroxylamin (BAMBERGER, *B.* **33**, 3510). — Schmelzp.: 130—131°.

3. Derivat des Anthrachinons.

Anthrachinonsulfonsäureazohydroxylamid $C_{14}H_9O_6N_3S$ = *B.* Aus Diazoanthrachinonsulfonsäureanhydrid (S. 1129), salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat (WACKER, *B.* **35**, 2600). — Na.Ā. Gelbbraune Krystalle aus Wasser. Zersetzt sich schon bei gelinder Wärme. Beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure bis 70° entsteht 1-Amino-4-Oxyanthrachinonsulfonsäure(2).

N:N.NH.OH
.CO. .SO_3H
.CO.

4. Derivat des Methylpyrazols.

Antipyrylazohydroxyanilid $C_{17}H_{17}O_2N_5 = \begin{matrix} CH_3.N.N(C_6H_5).CO \\ CH_3.C \qquad C.N:N.N(OH).C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus Diazoantipyrinchlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1558) und Phenylhydroxylamin in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (Knorr, Müller, *A.* **328**, 70). — Gelber Niederschlag. Färbt sich in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ dunkelblau. Zersetzt sich beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren und Essigsäure. In der kalten essigsauren Lösung erzeugt α-Naphtylamin einen dunkelblauen Farbstoff. Die alkoholische Lösung färbt sich mit alkoholischer Kupferacetatlösung zunächst braunroth, nach einiger Zeit scheidet sich ein braunviolettes Salz ab.

I. Azoamidoxyde $RR'N.N:N(:O).R''$ bezw. $RR'N.N\underset{\diagdown O \diagup}{——}N.R''$.

B. Aus Nitrosoarylen $R''.NO$ und unsymmetrisch substituirten Hydrazinen $RR'N.NH_2$ (Bamberger, Stiegelmann, *B.* **32**, 3554).

Benzolazomethylanilidoxyd $C_{13}H_{13}ON_3 = C_6H_5.N(:O):N.N(CH_3).C_6H_5$ oder $C_6H_5.N\underset{\diagdown O \diagup}{——}N.N(CH_3)C_6H_5$. *B.* Aus Nitrosobenzol und a,a-Methylphenylhydrazin (S. 422) (Bamberger, Stiegelmann, *B.* **32**, 3558). — Glänzende schwefelgelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 72°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aether, Eisessig und Chloroform, schwer in Petroleumäther, fast unlöslich in Wasser. Mit Wasserdampf langsam flüchtig. Durch Reduction entsteht Diazobenzolmethylanilid (Hptw. Bd. IV, S. 1561), Anilin, Methylanilin und Ammoniak.

Benzolazodiphenylamidoxyd $C_{18}H_{15}ON_3 = C_6H_5.N(:O):N.N(C_6H_5)_2$ oder $C_6H_5.N\underset{\diagdown O \diagup}{——}N.N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Nitrosobenzol und a,a-Diphenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 660) (B., St., *B.* **32**, 3559). — Schwefelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 128,5—129°. Leicht löslich in kaltem Aether, Chloroform, siedendem Alkohol und Ligroïn.

p-Brombenzolazomethylanilidoxyd $C_{13}H_{12}ON_3Br = C_6H_4Br.N(:O):N.N(CH_3)C_6H_5$ oder $C_6H_4Br.N\underset{\diagdown O \diagup}{——}N.N(CH_3)(C_6H_5)$. *B.* Aus p-Bromnitrosobenzol (Spl. Bd. II, S. 45) und a,a-Methylphenylhydrazin (S. 422) (Bamberger, Stiegelmann, *B.* **32**, 3559). — Messinggelbe Blättchen. Schmelzp.: 77—78°. Leicht löslich in organischen Mitteln, ausser Petroleumäther.

p-Brombenzolazodiphenylamidoxyd $C_{18}H_{14}ON_3Br = C_6H_4Br.N(:O):N.N(C_6H_5)_2$ oder $C_6H_4Br.N\underset{\diagdown O \diagup}{——}N.N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus p-Bromnitrosobenzol (Spl. Bd. II, S. 45) und a,a-Diphenylhydrazin (Hptw. Bd. IV, S. 660) (B., St., *B.* **32**, 3560). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 119—120°. Leicht löslich in Chloroform; in Alkohol, Eisessig und Ligroïn erst beim Erwärmen leicht löslich.

XII*α*. Diazohydrazide und Oktazone.

Durch Einwirkung von Diazoniumverbindungen auf Hydrazine in essigsaurer Lösung können Diazohydrazide $R.N:N.NR_1.NH_2$ erhalten werden, welche durch Oxydation in ätherischer Lösung mit $KMnO_4$ die höchst explosiven Bisdiazotetrazone oder Oktazone $R.N.N.NR_1.N:N.NR_1.N.N.R$ liefern. Letztere gehen in Lösung sehr schnell in Diazoaminoverbindungen $R.N:N.NH.R_1$ über (Wohl, Schiff, *B.* **33**, 2741).

A. Diazohydrazide.

4-Nitrodiazobenzolmethylhydrazid $C_7H_9O_2N_5 = NO_2.C_6H_4.N:N.N(CH_3).NH_2$. *B.* Aus p-Nitrodiazobenzol (S. 1107) und Methylhydrazin in essigsaurer Lösung, neben viel p-Nitrodiazobenzolimid (Hptw. Bd. IV, S. 1141) (Wohl, Schiff, *B.* **33**, 2754). — Braune bronceglänzende Nadeln (aus 75%igem Alkohol oder Benzol). Schmelzp.: 120—122°.

Benzylidenverbindung $C_{14}H_{13}O_2N_5 = NO_2.C_6H_4.N:N.N(CH_3).N:CH.C_6H_5$. Gelbrothe Nadeln (aus Ligroïn oder 75%igem Alkohol). Schmilzt bei 148° unter Gasentwick

lung; verpufft bei höherer Temperatur. Sehr leicht löslich in Aceton, schwerer in Benzol, Aether und absolutem Alkohol (W., Sch., *B.* **33**, 2755).

Diazobenzoläthylhydrazid *s. Hptw. Bd. IV, S. 1568, Z. 1 v. o.*

Diazobenzolphenylhydrazid $C_6H_5.N:N.N(C_6H_5).NH_2$ *s. S. 1103—1104.*

Diazobenzolphenylhydrazonmethandisulfonsaures Kalium *s. Hptw. Bd. IV, S. 1578—1579.*

4-Chlordiazobenzolphenylhydrazid $C_{12}H_{11}N_4Cl = ClC_6H_4.N:N.N(C_6H_5).NH_2$. *B.* Aus p-Chlordiazobenzol (S. 1104) und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (Wohl, Schiff, *B.* **33**, 2749). — Schmelzp.: 78°.

4-Bromdiazobenzolphenylhydrazid $C_{12}H_{11}N_4Br = BrC_6H_4.N:N.N(C_6H_5).NH_2$. Schmelzp.: 79° (W., Sch., *B.* **33**, 2750).

p-Bromdiazobenzolphenylhydrazonmethandisulfonsaures Kalium *s. Hptw. Bd. IV, S. 1579.*

Diazobenzol-4-Bromphenylhydrazid $C_{12}H_{11}N_4Br = C_6H_5.N:N.N(C_6H_4Br).NH_2$. *B.* Aus Diazobenzol und p-Bromphenylhydrazin (S. 422) in essigsaurer Lösung (W., Sch., *B.* **33**, 2750). — Schmelzp.: 69°. Aeusserst zersetzlich.

4-Bromdiazobenzol-4-Bromphenylhydrazid $C_{12}H_{10}N_4Br_2 = BrC_6H_4.N:N.N(C_6H_4Br).NH_2$. Schmelzp.: 82—84° (W., Sch., *B.* **33**, 2751).

4-Nitrodiazobenzolphenylhydrazid $NO_2.C_6H_4.N:N.N(NH_2).C_6H_5$ *s. S. 1133.*

Diazobenzol-p-Tolylhydrazid $C_{13}H_{14}N_4 = C_6H_5.N:N.N(C_6H_4.CH_3).NH_2$. Schmelzpunkt: 64—65°. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen Phenol und schwefelsaures p-Tolylhydrazin (S. 532) (W., Sch., *B.* **33**, 2752).

p-Diazotoluolphenylhydrazid $C_{13}H_{14}N_4 = CH_3.C_6H_4.N:N.N(C_6H_5).NH_2$. Schmelzpunkt: 66—67°. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen unter lebhafter Stickstoffentwickelung p-Kresol (Spl. Bd. II, S. 432), Phenylhydrazin und sehr wenig Diazotoluolimid (W., Sch., *B.* **33**, 2751).

Diazobenzolbenzylhydrazid $C_{13}H_{14}N_4 = C_6H_5.N:N.N(CH_2.C_6H_5).NH_2$. *B.* Aus Diazobenzol und Benzylhydrazin (S. 538) in essigsaurer Lösung (W., Sch., *B.* **33**, 2755). — Hexagonale Blättchen aus Ligroïn. Schmelzp.: 46—48° (unter Gasentwickelung).

p-Nitrodiazobenzolbenzylhydrazid $C_{13}H_{13}O_2N_5 = NO_2.C_6H_4.N:N.N(CH_2.C_6H_5).NH_2$. *B.* Aus p-Nitrodiazobenzol (S. 1107) und Benzylhydrazin in essigsaurer Lösung, neben viel p-Nitrodiazobenzolimid (W., Sch., *B.* **33**, 2756). — Dunkelbraune Prismen aus Alkohol. Schmilzt bei 94—96° unter Gasentwickelung; verpufft bei höherer Temperatur. Leicht löslich in Benzol und Aceton, ziemlich leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Eisessig. Durch Schütteln der ätherischen Lösung mit 1%iger $KMnO_4$-Lösung bildet sich ein gelber Niederschlag; aus der Eisessiglösung desselben krystallisiren schwer lösliche Nadeln vom Schmelzp.: 168°, die sich durch Kochen mit Säuren nicht zersetzen; die Mutterlauge enthält p-Nitrodiazobenzolbenzylamid (S. 1135).

Benzylidenverbindung $C_{20}H_{17}O_2N_5 = NO_2.C_6H_4.N:N.N(CH_2.C_6H_5).N:CH.C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von p-Nitrodiazobenzolbenzylhydrazid (s. o.) mit Benzaldehyd (W., Sch., *B.* **33**, 2757). Aus p-Nitrodiazobenzol (S. 1107) und Benzalbenzylhydrazin (S. 539) in essigsaurer Lösung (W., Sch.). — Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 142—143° (unter Gasentwickelung). Ziemlich löslich in Aether und Eisessig, sonst schwer löslich.

m-Diazobenzoësäurephenylhydrazid $C_{13}H_{12}O_2N_4 = HO_2C.C_6H_4.N:N.N(C_6H_5).NH_2$. Gelbe amorphe Masse. Schmelzp.: 108—112°. Durch ½-stdg. Kochen mit Benzol entstehen m-Triazobenzoësäure (Hptw. Bd. IV, S. 1153) und m-Aminobenzoësäure (Wohl, Schiff, *B.* **33**, 2753).

p-Diazobenzoësäurephenylhydrazid $C_{13}H_{12}O_2N_4 = HO_2C.C_6H_4.N:N.N(C_6H_5).NH_2$. Undeutliche Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 112—113° (W., Sch., *B.* **33**, 2753).

Diazobenzol-m-Hydrazinobenzoësäure $C_{13}H_{12}O_2N_4 = C_6H_5.N:N.N(C_6H_4.CO_2H).NH_2$. Schmelzp.: 86°. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen unter Stickstoffentwickelung Phenol, m-Hydrazinobenzoësäure und etwas Diazobenzolimid (W., Sch., *B.* **33**, 2753)

p-Nitrodiazobenzolbenzoylhydrazid *s. Hptw. Bd. IV, S. 1567, Z. 30 v. o.*

Diazobenzolhippurylhydrazid *s. Hptw. Bd. IV, S. 1578, Z. 14 v. o.*

B. Oktazone.

Tetraphenyl-Oktazon, Bisdiazobenzol-Diphenyltetrazon $C_{24}H_{20}N_8 = C_6H_5.N:N.N(C_6H_5).N:N.N(C_6H_5).N:N.C_6H_5$. *B.* Durch Turbiniren einer gekühlten ätherischen Lösung von Diazobenzolphenylhydrazid (S. 1103—1104) mit 1%iger $KMnO_4$-Lösung (Wohl, Schiff, *B.* **33**, 2749). — Schwefelgelb. Schmelzp.: 51—52°. Sehr wenig löslich. Leicht zersetzlich.

Bis-4-bromdiazobenzol-Diphenyltetrazon $C_{24}H_{18}N_8Br_2$ = $(BrC_6H_4.N:N.N(C_6H_5).N:)_2$. *B.* Durch Einwirkung von 1%iger $KMnO_4$-Lösung auf 4-Bromdiazobenzolphenylhydrazid (S. 1143) in Aether (W., Sch., *B.* **33**, 2750). — Hellgelb. Schmelzp.: 60°. Explosiv.

Bis-4-bromdiazobenzol-Bis-4-bromphenyltetrazon $C_{24}H_{16}N_8Br_4$ = $[BrC_6H_4.N:N.N(C_6H_4Br).N:]_2$. Amorph. Schmelzp.: 58—61° (W., Sch., *B.* **33**, 2751).

Bisdiazobenzol-Di-p-tolyltetrazon $C_{26}H_{24}N_8$ = $[C_6H_5.N:N.N(C_6H_4.CH_3).N:]_2$. Schmelzp.: 55°. Sehr zersetzlich (W., Sch., *B.* **33**, 2752).

Bis-p-diazotoluol-Diphenyltetrazon $C_{26}H_{24}N_8$ = $[CH_3.C_6H_4.N:N.N(C_6H_5).N:]_2$. Schmelzp.: 64—67°. Im Dunkeln ziemlich gut haltbar. Giebt beim Uebergiessen mit Aether unter Stickstoffentwickelung Benzoldiazoamino-p-Toluol (S. 1135) (W., Sch., *B.* **33**, 2751).

XIII. *Proteïnstoffe (*S. 1584—1644*).

☛ *Die im Abschnitt XIII des Hauptwerkes gewählte Eintheilung, zum Theil auch die darin benutzten Bezeichnungen entsprechen nicht den heutigen Anschauungen und Gebräuchen. Trotzdem musste für die Ergänzungsbände die Anordnung des Hauptwerkes beibehalten werden, damit der Zusammenhang zwischen älterer und neuerer Litteratur über den gleichen Gegenstand ersichtlich ist. Die im Hauptwerk als Gesammtüberschrift des Abschnitts XIII benutzte Bezeichnung „Albuminate" wird heute nur gewissen Producten gegeben, die durch Einwirkung von Alkali auf Eiweisskörper entstehen.*

Litteratur: W. O. Ruppel, Die Proteïne (Marburg 1900); O. Cohnheim, Chemie der Eiweisskörper (Braunschweig 1900), 2. Aufl. (Braunschweig 1904); A. Kossel, *B.* **34**, 3214: Zusammenfassender Vortrag über den gegenwärtigen Stand der Eiweiss-Chemie.

Zur Classification der Proteïnstoffe vgl.: Wroblewski, *C.* **1897** II, 525.

A. *Eigentliche Eiweisskörper (*S. 1584—1603*).

Darstellung farbloser Eiweissstoffe aus gefärbten Pflanzensäften: Rümpler, *B.* **35**, 4162.

Die *Coagulation (*S. 1584*) der nativen Eiweisslösungen wird durch viele stickstoffhaltige organische Substanzen (Cholin, Harnstoff u. s. w.) mehr oder weniger gehemmt (Spiro, *H.* **30**, 182).

Die *fällende Wirkung von Salzlösung (*S. 1584*) auf Eiweisskörper setzt sich additiv aus den Effecten der constituirenden Ionen zusammen; letztere sind antagonistische Grössen (Pauli, *B. Ph. P.* **3**, 225).

Ueber Fällung von Eiweiss vgl. auch S. 1145.

Einige Eiweisskörper (Caseïn, Hämoglobin, Glutin, Peptone) werden durch conc. wässerige Resorcinlösung verflüssigt, andere (Myosin, Ovalbumin, Legumin) nicht (Tavett, *C. r.* **129**, 551).

*Halogeneiweiss (*S. 1585*). Darstellung von *Fluoreiweisskörpern* durch Elektrolyse von Fluorwasserstoffsäure bezw. von Fluoriden in Gegenwart von Eiweisskörpern: Gans, D.R.P. 116881; *C.* **1901** I, 148.

Durch wiederholte *Chlorirung* unter Neutralisiren des freiwerdenden Chlorwasserstoffs entstehen Producte mit hohem Gehalt an festgebundenem Chlor (G., D.R.P. 118606, *C.* **1901** I, 712). Durch Einwirkung von nascirendem Chlor (aus $KClO_3$ + HCl) entstehen chlorhaltige schwefelfreie Producte (Ehrenfeld, *H.* **34**, 566).

Ueber *Bromeiweisskörper*: G., D.R.P. 118746, 129299; *C.* **1901** I, 767; **1902** I, 688.

Verhalten der Eiweisskörper gegen *Jod*: Kurajew, *H.* **26**, 462; C. H. L. Schmidt, *H.* **36**, 343. Als Nebenproducte entstehen bei der Jodirung mit Jod und Alkali CO_2, HJ, NH_4J, Jodoform, Ameisensäure, Essigsäure, Phenol, p-Kresol (Spl. Bd. II, S. 432), Benzoësäure und Hippursäure (Spl. Bd. II, S. 744) (Sch., *H.* **37**, 350). Zur Darstellung stark jodirter Eiweissstoffe vgl. auch: G., D.R.P. 129299; *C.* **1902** I, 688. Ueber „Jodzahlen" der Eiweisskörper vgl.: Blum, *H.* **28**, 288.

Ueber Bildung von Harnstoff bei der *Oxydation (*S. 1584, 1585*) von Eiweisskörpern mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung vgl.: Jolles, *B.* **34**, 1447; *H.* **32**, 361; **34**, 28; **38**, 396; vgl. dagegen: Schulz, *H.* **33**, 363; Abderhalden, *H.* **37**, 506.

*Hydrolyse durch Säuren (*S. 1585—1586*). Auch aus Caseïn (also einem thierischen Eiweisskörper) entsteht bei der Zersetzung mit Schwefelsäure *Glutaminsäure* (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1586, Z. 13—15 v. o.) (Kutscher, *H.* **28**, 123). Beim Erhitzen mit

verdünnter Schwefelsäure entsteht aus einer Reihe von Eiweisskörpern auch *Glykokoll* (Spl. Bd. I, S. 655) (SPIRO, *H.* **28**, 174).

Quantitative Bestimmung der bei der Spaltung von Eiweisskörpern durch siedende 33%ige Schwefelsäure entstehenden „*Hexonbasen*" (Arginin, Lysin, Histidin, vgl. Spl. Bd. III, S. 603, 665–666, 689): KOSSEL, KU., *H.* **31**, 166; Ko., PATTEN, *H.* **38**, 39. Quantitative Bestimmung der bei der gleichen Spaltung gebildeten Menge von *Tyrosin* (Spl. Bd. II, S. 928–929), *Glutaminsäure* (Spl. Bd. I, S. 668–669) und *Asparaginsäure* (Spl. Bd. I, S. 667–668): KU., *H.* **38**, 111.

Aus allen Eiweisskörpern, welche bleischwärzenden Schwefel enthalten, entsteht beim Kochen mit Salzsäure *Cystin* (Spl. Bd. I, S. 457) (MÖRNER, *H.* **34**, 298).

Ausser den oben und im Hauptwerk genannten Aminosäuren sind noch die Aminosäuren: *Alanin* (Spl. Bd. I, S. 659), *Aminovaleriansäure* (Hptw. Bd. I, S. 1198, Z. 28 v. u. und Spl. Bd. I, S. 660), *Serin* (Hptw. Bd. I, S. 1208), *Pyrrolidincarbonsäure* (S. 38–39), *Oxypyrrolidincarbonsäure* (S. 41) und *Tryptophan* (vgl. S. 1168) als Spaltungsproducte der Eiweisskörper aufgefunden. Neuere Untersuchungen über die Eiweissspaltung mit Salzsäure vgl. z. B.: E. FISCHER, *H.* **33**, 151; E. F., SKITA, *H.* **33**, 177; E. F., *H.* **33**, 412; E. F., *B.* **35**, 2660; E. F., LEVENE, ADERS, *H.* **35**, 70; E. F., ABDERHALDEN, *H.* **36**, 268; E. F., DÖRPINGHAUS, *H.* **36**, 462; E. SCHULZE, WINTERSTEIN, *H.* **33**, 547; AB., *H.* **37**, 484, 495, 499; OROTER, NEUBERG, *H.* **37**, 407; LANGSTEIN, *H.* **37**, 508; ferner die Litteraturnachweise bei den einzelnen Eiweisskörpern.

*Hydrolyse durch Alkalien (*S. 1586–1587*). Die *Angaben SCHÜTZENBERGER's (*S. 1586, Z. 17–11 v. u.*) über den quantitativen Verlauf der Spaltung von Eiweiss durch Barythydrat sind unbrauchbar. Insbesondere entsteht Oxalsäure — wenn überhaupt — jedenfalls nur spurenweise (HABERMANN, EHRENFELD, *H.* **30**, 453).

*Einwirkung von Fermenten (*S. 1587*) Quantitative Untersuchungen über die Menge des Tyrosins, welche aus verschiedenen Eiweisskörpern bei der *tryptischen Verdauung* entsteht: REACH, *C.* **1899** II, 1030. Bei der peptischen und bei der tryptischen Verdauung der Eiweisskörper wird Ammoniak abgespalten (DZIERZGOWSKI, SALASKIN, *C.* **1901** II, 645). Bei der *Pepsinverdauung* entstehen als Endproducte Leucin und Leucinimid (Spl. Bd. I, S. 661–662), Aminovaleriansäure, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Putrescin und Cadaverin (Spl. Bd. I, S. 631), Tyrosin, p-Oxyphenyläthylamin (Hptw. Bd. II, S. 757), ein Dihexosamin $C_{12}H_{23}O_9N$, und andere Producte (LANGSTEIN, *B. Ph. P.* **1**, 521). Manche Eiweisskörper geben, wenn sie vorher mit Aether vollkommen extrahirt sind, nach der Verdauung mit Pepsinsalzsäure wiederum Aetherextract, scheinen also Fett chemisch gebunden zu enthalten (NERKING, *C.* **1901** II, 45).

Bei der Spaltung von Blutfibrin mit *Papayotin* entstehen (neben Albumosen und Peptonen) Tyrosin, Arginin (wenig), Leucin, Asparaginsäure, Glykocoll, Alanin und vielleicht auch etwas Phenylalanin (Spl. Bd. II, S. 836 sub Nr. f) (EMMERLING, *B.* **35**, 695, 1012). Aehnlich wirkt auch der Bacillus fluorescens liquefaciens (E., REISER, *B.* **35**, 700).

*Reactionen der Proteïnstoffe (*S. 1587–1588*). Zur *LIEBERMANN'schen Reaction (*S. 1587, Z. 12–8 v. u.*) vgl.: RIMINI, *G.* **29** I, 392. — Die *Reaction von ADAMKIEWICZ (*S. 1587, Z. 5–1 v. u.*) wird durch die im Eisessig häufig vorhandene Glyoxylsäure verursacht. Eisessig, der von Glyoxylsäure durch Destillation befreit ist, giebt die Reaction nicht. Man ersetzt daher den Eisessig zweckmässig durch eine verdünnte wässerige Lösung von Glyoxylsäure (bereitet durch Reduction von Oxalsäure mit Natriumamalgam) (HOPKINS, COLE, *C.* **1901** I, 797).

Charakterisirung von Eiweissstoffen durch die Goldzahl. Als Colloïde besitzen die Eiweisskörper die Fähigkeit, eine colloïdale Goldlösung bis zu einem gewissen Grade gegen die fällende Wirkung des Kochsalzes zu schützen. Diejenige Anzahl von Milligrammen, welche eben nicht mehr ausreicht, um 10 ccm einer gut bereiteten hochrothen Goldlösung vor dem nach Zusatz von 1 ccm 10%iger NaCl-Lösung eintretenden Farbenumschlag zu bewahren, wird als Goldzahl bezeichnet. Diese Zahl kann zur Charakterisirung der Eiweisskörper dienen (FR. N. SCHULZ, ZSIGMONDY, *B. Ph. P.* **3**, 137).

Absorptionsspectrum von Eiweisskörpern: BLYTH, *Soc.* **75**, 1162.

*Fällung von Eiweiss (*Hptw. Bd. IV, S. 1588; vgl. auch Hptw. Bd. IV, S. 1584 und Spl. Bd. IV, S. 1144*). Kritische Untersuchungen über die quantitativen Fällungsverhältnisse verschiedener Proteïnfällungsmittel: SCHJERNING, *Fr.* **39**, 545. Ueber Fällung von Eiweisskörpern durch wasserfreies Natriumsulfat s.: PINKUS, *Journ. of Phys.* **27**, 57.

*Bestimmung (*S. 1588–1589*). Für stärkereiche Substanzen (Mehl u. s. w.) wird die *Methode von STUTZER (*S. 1588, Z. 19 v. u.*) — Fällung mit Kupferhydroxyd — behufs besserer Filtrirbarkeit der Niederschlags zweckmässig in der Weise modificirt, dass nach der Fällung die Stärke durch Zufügen von Malzauszug aufgelöst wird (TRYLLER, *Ch. Z.* **21**, 54).

*Zusammensetzung der Eiweisskörper (*S. 1589*). **Ueber Elementarformeln** der Eiweissstoffe vgl.: Schmiedeberg, *A. Pth.* **39**. 1.

Ueber die Bestimmung des *Schwefels* in den Eiweisskörpern und das Verhältniss des lose gebundenen Schwefels zum Gesammtschwefel s.: Osborne, *Fr.* **41**, 25; *Am. Soc.* **24**, 138. Gehalt an Gesammtschwefel und bleischwärzendem Schwefel: Mörner, *H.* **34**, 207.

Ueber die *Molekulargrösse* der Eiweisskörper vgl.: Vaubel, *J. pr.* [2] **60**, 55.

*Verbindungen von Eiweiss mit Basen, Säuren oder anderen Körpern (*S. 1589, Z. 6 - 5 v. u.*). Ueber das *Säurebindungsvermögen* der Eiweisskörper: Cohnheim, Krieger, *Z. B.* **40**, 95; Erb, *Z. B* **41**, 309; Rhoser, *C.* **1902** II, 378.

Ueber *Wismuth*-Eiweissverbindungen vgl.: Kalle & Co., D.R.P. 117269; *C.* **1901** I, 348. Leicht lösliche *Silberverbindungen* der Eiweissstoffe entstehen durch Behandlung der durch Einwirkung von Silbersalzen oder feuchtem Silberoxyd auf Proteïnstoffe wie Eieralbumin, Serumalbumin, Pflanzenalbumin, Albumosen, Peptone u. s. w. erhältlichen unlöslichen Verbindungen mit Albumosen (Bayer & Co, D.R.P. 105866; *C.* **1900** I, 523; vgl. auch B. & Co., D.R.P. 118353, 118354; *C.* **1901** I, 652, 653); sie sind klar und leicht löslich in Wasser; durch HCl wird nicht Silberchlorid gefällt, sondern die unzersetzte Silberverbindung.

Umwandlung von Eiweiss in wasserlösliche Präparate durch gelindes Erwärmen mit *glycerinphosphorsauren Salzen*: Bauer & Co, D.R.P. 98177, 99092—99094; *C.* **1898** II, 878, 1039. Herstellung von *Eiseneiweisspräparaten* mittels der Eisenverbindungen von *Nitrosoverbindungen*, wie Nitrosonaphtolsulfonsäuren, Nitrosooxycarbonsäuren und Dinitrosoresorcin: Wülfing, D.R.P. 98384, 101463; *C.* **1898** II, 800; **1899** I, 1092. Beim Erhitzen mit *aromatischen Oxy- oder Amino-Verbindungen* auf mehr als 150° entstehen Verbindungen von albumosen- und peptonartigen Spaltungsproducten der Proteïnstoffe mit den aromatischen Verbindungen (Zuhl & Eisemann, D.R.P. 129238; *C.* **1902** I, 738). Umwandlung des frisch gefällten *Tannineiweiss* durch Erhitzen auf 110—150° in ein Präparat, das vom Magensaft kaum angegriffen wird, daher bei der arzneilichen Anwendung erst im Darm zur Wirkung gelangt: Knoll & Co., D.R.P. 88029; *Frdl* **IV**, 1237. Durch Fällen mit Bromtanninlösungen entstehen Niederschläge von *Bromtannineiweissverbindungen*, die schwer löslich in Wasser, fast ohne Geschmack, gegen Magensaft resistent, aber im Darmsaft löslich sind (Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 120623; *C.* **1901** I, 1256).

Verbindungen von Eiweissstoffen mit *Aldehyden*: Schwarz, *H.* **31**, 460; Bayer & Co., D.R.P. 105499; *C.* **1900** I, 272. *Tanninformaldehydeiweissverbindungen*: Knoll & Co., D.R.P. 104237; *C.* **1899** II, 926; Chem. Fabr. Schering, D.R.P. 122098; *C.* **1901** II, 249.

Chemische Umsetzungen von Eiweisskörpern mit *Anilinfarben*: Heidenhain, *C.* **1902** I, 1870.

Einfluss der Eiweisskörper auf Spaltung der Fette: Pastrovich, Ulzer, *B.* **36**, 209.

I. *Albumine (*S 1589—1595*).

1) ***Eieralbumin, Ovalbumin*** (*S. 1589—1594*). *Krystallisirtes Albumin (*S. 1590*). Zur Abscheidung aus Eiereiweiss vgl.. Osborne, Campbell, *Am. Soc.* **21**, 478; **22**, 422; Langstein, *B. Ph. P.* **1**, 83. Zusammensetzung im Mittel: C 52,75; H 7,10; N 15,51; S 1,62; P 0,122; O 22,90 (Os., *Am. Soc.* **21**, 483; Os., C., *Am. Soc.* **22**, 441). Zur Zusammensetzung vgl ferner: L., *B Ph. P.* **1**, 83. Schwefelgehalt des krystallisirten Eieralbumins im Mittel. 1,18% (Hofmeister, *H.* **24**, 166; N. Schulz, *H.* **25**, 16). Durch Kochen mit alkalischer Bleilösung unter Zusatz von Zinkspähnen abspaltbarer Schwefel: 0,49% (N. Sch.).

Krystallinisches Albumin ist nach Osborne, *Am. Soc.* **21**, 479 eine Verbindung der Eiweisssubstanz mit Säure; 1 g wird durch 2,16 ccm $^1/_{10}$ n-Kalilauge neutral gegen Phenolphtaleïn, durch 1,45 ccm gegen Lackmus. Beschreibung der Krystallformen vgl.: Wichmann, *H.* **27**, 579. $[\alpha]_D$ in wässeriger Lösung: — 29,4° (Os., C.). Es ist durch eine ungewöhnlich hohe „Goldzahl" (vgl. S. 1145) ausgezeichnet; die Bestimmung der Goldzahl kann zur Prüfung auf Verunreinigungen dienen (N Schulz, Zsigmondy, *B. Ph. P.* **3**, 160).

2,5—5%ige wässerige Lösungen von reinem Ovalbumin coaguliren zwischen 60° und 64°; Gegenwart von NaCl erhöht die Coagulationstemperatur (Os, C.). Nach Starke (*Z. B.* **40**, 521) verwandelt eine mit dem Vielfachen ihres Volums Wasser verdünnte, natürliche Albuminlösung bei 56° ihr sämmtliches Albumin in Globulin. Eiweisslösungen werden in grosser Verdünnung durch complexe Säuren (Platinchlorwasserstoffsäure, Ferrocyanwasserstoffsäure, Metaphosphorsäure, Molybdänsäure, Allotellursäure u. s. w.) gefällt, dagegen nicht durch solche Säuren, welche in Lösung einfache Zusammensetzung haben (Orthophosphorsäure, Orthotellursäure, Borsäure, Essigsäure u s. w.) (Mylius, *B.* **36**, 775). Eiweiss (Hühnereiweiss oder Blutserum) verliert durch Schütteln seiner Lösungen

mit metallischem Silber unter Aufnahme von etwas Silber die Coagulirbarkeit (SCHADE VAN DER DOES, *H.* **24**, 351).

Wird frisches Eiereiweiss mit dem gleichen Volumen Wasser geschüttelt, so reagirt die vom Ungelösten abfiltrirte Lösung alkalisch gegen Lackmus, nicht aber gegen Phenolphtaleïn; mit wenig verdünnter Kalilauge kurze Zeit gelinde erwärmt, entwickelt sie kein NH_3. Die bei Gegenwart von Phenolphtaleïn mit *n*/10 KHO genau neutralisirte Lösung wird auf Zusatz von wenig neutralem Formaldehyd wieder sauer (in Folge der Bildung freier Carboxylgruppen durch ihre Abtrennung von NH_2-Gruppen); über die zur Neutralisation der entstehenden Säure nöthigen Mengen Alkali siehe SCHIFF, *A.* **319**, 289.

Einwirkung der dunkelen elektrischen Entladung auf Eiweiss in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 789. Durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf krystallisirtes Eiereiweiss entsteht als Oxydationsproduct „Oxyproteïn" — eine Substanz, welche bleischwärzenden Schwefel enthält, leicht löslich in Alkalien, unlöslich in verdünnten Säuren ist und die MILLON'sche Reaction (vgl. Hptw. Bd IV, S. 1587) giebt (N. SCHULZ, *H* **29**, 86). Krystallisirtes Eieralbumin liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffhyperoxyd und einem Eisen- oder Kupfer-Salz Aceton (ORGLER, *B. Ph. P.* **1**, 583). Bei der Oxydation mit Ammoniumpersulfat entsteht Harnstoff (HUGOUNENQ, *C. r.* **132**, 1240). Einwirkung von $POCl_3$ auf Lösungen von Eiweiss in Natronlauge oder Natriumphosphatlösung: BECHHOLD, *H.* **34**, 122. Unter den Producten der Spaltung mit Salzsäure finden sich Cysteïn (Spl. Bd. I, S. 457) (EMBDEN, *H.* **32**, 99), active und racemische Pyrrolidin-α-Carbonsäure (S. 38, 39) und Phenylalanin (Spl. Bd. II, S. 836 sub f) (E. FISCHER, *H.* **33**, 412). Ueber die Abspaltung von Zucker beim Kochen von Eiweiss mit Säuren vgl.: O., C., *Am. Soc.* **22**, 443. Krystallisirtes Ovalbumin spaltet bei der Behandlung mit 3%iger Salzsäure Glykosamin (Spl. Bd. I, S. 570) ab (LANGSTEIN, *H.* **31**, 49). Durch Einwirkung von Normalkalilauge bei 90° wird das Eiereiweiss in einigen Stunden vollkommen verändert: es entsteht eine Lösung, aus welcher beim Ansäuern Albuminsäure und Alkalialbumose (S. 1168) ausfallen (MAASS, *H.* **30**, 61). Durch Erwärmen mit verdünnten Alkalien im Wasserbade entstehen Protalbinsäure und Lysalbinsäure (S. 1168—1169) (PAAL, *B.* **35**, 2196; D.R.P. 129031; *C.* **1902** I, 687). Trocknet man eine mit Formaldehyd versetzte wässerige Albuminlösung ein, so hat das eingetrocknete Albumin vollkommen seine Löslichkeit in Wasser, sowie seine Klebkraft verloren (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 99509; *C.* **1899** I, 160). Durch Einwirkung von Formaldehyd entsteht bei Abwesenheit von Säure ein wasserlösliches Product, das von Säuren gefällt wird und beim Abdampfen der Lösung zur Trockne auf dem Wasserbade die Wasserlöslichkeit verliert (Höchster Farbw., D.R.P. 102445; *C.* **1899** II, 407). Zur Einwirkung von Formaldehyd vgl. auch: BACH, *C.* **1897** I, 420.

S. 1591, Z. 22 v. u. statt: „Blumanthal, Meyer" lies: „Blumenthal, Moyer".

S. 1591, Z. 22 v. u. streiche das Citat: „Moyer, C. ***1899*** *I, 687".*

*β-Albumin von PANORMOW (*S. 1592, Z. 27 v. o.*) ist wahrscheinlich identisch mit Conalbumin (s. u.): OS., C., *Am. Soc.* **22**, 448.

*Verbindungen des Albumins mit Säuren (*S. 1593*). Ueber Verbindungen des Albumins mit Säuren s. ferner: PANORMOW, *Ж.* **31**, 556; *C.* **1899** II, 480. Maximales Salzsäurebindungsvermögen für 1 g krystallisirtes Albumin: 234 mg HCl (ERB, *Z. B.* **41**, 324). — Verbindung mit Metaphosphorsäure: FULD, *B. Ph. P.* **2**, 160.

Verbindung von Albumin mit Phenol $C_{72}H_{107}(C_6H_5)_3O_{22}N_{18}S$. *B.* Durch Erhitzen von trockenem Eieralbumin (gepulvert) mit der 10-fachen Menge Phenol und Fällen der entstandenen Lösung mit Alkohol (SHIMADA, *C.* **1897** I, 929). — Geruch- und geschmacklos. Unlöslich in heissem Alkohol und Wasser, leicht löslich in heissem Phenol.

Verbindungen mit den Eisenverbindungen von nitrosonaphtolsulfonsauren Salzen: WÜLFING, D.R.P. 98387; C. **1898** II, 800.

Tanninalbuminat. Verbindet sich mit Formaldehyd (BAYER & Co., D.R.P. 99617; *C.* **1899** I, 463).

Jodol-Eiweiss. *B.* Eine mit alkalischer Jodollösung (S. 67) versetzte Eiweisslösung liefert beim Ansäuern einen Niederschlag von Jodoleiweiss, das — in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich — sich nur in verdünnten Alkalien auflöst (KALLE & Co., D.R.P. 108904; *C.* **1900** I, 1179).

*Jodalbumin (*S. 1593*). Verhalten von jodirtem Ovalbumin im Thierkörper: MOSSE, NEUBERG, *H.* **37**, 427.

*Trinitroalbumin (*S. 1593*). Vgl. auch LÖW, *B.* **34**, 3560.

*Hexanitroalbuminsulfonsäure (*S. 1594*). Vgl. auch LÖW, *B.* **34**, 3560.

1a) ***Conalbumin.*** *V.* Im Eiereiweiss (neben Ovalbumin, S. 1146) (OSBORNE, CAMPBELL, *Am. Soc.* **22**, 447). — *Darst.* Durch Coagulation des nicht krystallisirenden Eiereiweiss-

antheils (LANGSTEIN, *B. Ph. P.* **1**, 100). — Ist dem Ovalbumin sehr ähnlich, coagulirt aber früher (ca. 58°) $[\alpha]_D$: —36° bis —39° (O., C.). Enthält weniger Kohlenstoff und mehr Stickstoff und Schwefel als krystallisirtes Ovalbumin. Zusammensetzung: 52,23% C, 6,96% H, 15,98% N, 1,75% S. Spaltet bei der Zersetzung mit verdünnter Salzsäure (ca. 9%) Glykosamin (Spl. Bd. I, S. 570) ab.

1 b) ***Columbinin***, die krystallinische Eiweisssubstanz aus Taubeneiern, $C_{254}H_{415}O_{96}N_{56}S_2$? *Darst.* Das Eiweiss von Taubeneiern wird mit H_2SO_4 neutralisirt und in einen Kolben mit festem $(NH_4)_2SO_4$ gebracht. Ist letzteres fast aufgelöst, so wird filtrirt und das Filtrat bei Zimmertemperatur eingeengt. Es scheiden sich Nadeln aus; nachher kugelförmige amorphe Aggregate. Beide sind identisch (PANORMOW, *Ж.* **32**, 386; *C.* **1900** II, 770). — $[\alpha]_D$ der Nadeln: —31,7°; $[\alpha]_D$ der amorphen Substanz: —30,1°. — $C_{254}H_{415}O_{96}N_{56}S_2$.5HCl. Entsteht durch Dialyse einer Columbininlösung über wässeriger Salzsäure. $[\alpha]_D$ für das 40 Minuten auf 100° erwärmte Derivat des krystallisirten Columbinins: —45,2°; $[\alpha]_D$ für das 40 Minuten auf 100° erwärmte Derivat des amorphen Columbinins: —46,5°. — $C_{254}H_{415}O_{96}N_{56}S_2$.4HBr.

1c) ***Krystallisirtes Albumin aus dem Eiweiss von Saatkräheneiern.*** Rhombische (LAWSSKI) Krystalle (WORMS, *Ж.* **33**, 448; *C.* **1901** II, 1229). $[\alpha]_D$: —29,35° in 2%iger Ammoniumsulfatlösung. Reagirt auf Lackmus sauer. Wird durch Erwärmen und durch Alkohol coagulirt. Giebt die Xanthoproteïnreaction, sowie die Reactionen von MILLON und ADAMKIEWICZ (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1587 und Spl. Bd. IV, S. 1145). Bildet PbS mit Alkali + Bleiacetat. Giebt mit wässeriger Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Phosphorsäure chemische Verbindungen. Die spec. Drehung dieser Verbindungen wächst beim Erwärmen; $[\alpha]_D$ in 1%iger Salzsäure ohne Erwärmen: —44,70°, nach dem Erwärmen: —58,30°; $[\alpha]_D$ in 1%iger Bromwasserstoffsäure ohne Erwärmen: —36,90°, nach dem Erwärmen: —53,85°; $[\alpha]_D$ in 0,5%iger Phosphorsäure ohne Erwärmen: —38,30°, nach dem Erwärmen: —51,25°.

2) ***Serumalbumin*** (*S. 1594*). Nimmt aus Sulfaten Schwefelsäure auf und bindet diese sehr fest (MÖRNER, *H.* **34**, 247). Durch Alkalispaltung und nachfolgende Alkoholfällung entsteht eine syrupöse Masse, aus der durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure Chitosamin (Spl. Bd. I, S. 570), mit verdünnter Salzsäure eine stickstoffhaltige Kohlenhydratsäure erhalten wird (LANGSTEIN, *B. Ph. P.* **1**, 259; *B.* **35**, 176); zur Einwirkung von Kalilauge auf Serumalbumin vgl. auch: MAASS, *H.* **30**, 61. Bei der Spaltung mit Salzsäure entsteht Cysteïn (Spl. Bd. I, S. 457) (EMBDEN, *H.* **32**, 103). Einwirkung von Aldehyden: SCHWARZ, *H.* **31**, 461.

*Krystallisirtes Serumalbumin (*S. 1594*). Krystallform: vgl. WICHMANN, *H.* **27**, 587. Brechungscoefficient: REISS, *B. Ph. P.* **4**, 152. Zusammensetzung des krystallisirten Serumalbumins aus Pferdeblutserum: $C_{225}H_{360}O_{70}N_{58}S_3$; $[\alpha]_D^{20}$: + 47,47° in 2%iger Ammoniumsulfatlösung oder Wasser (MAXIMOWITSCH, *Ж.* **33**, 460; *C.* **1901** II, 1230). Mit wässeriger Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Phosphorsäure giebt das Albumin Verbindungen von der Zusammensetzung: Alb.6HCl, Alb.9HBr, Alb.4H_3PO_4 (M.). Maximales Salzsäurebindungsvermögen für 1 g: 204 mg HCl (ERB, *Z. B.* **41**, 324). Alb.6HCl zeigt in 1%iger Salzsäurelösung ohne Erwärmen $[\alpha]_D^{20}$: 65,07°; durch Erwärmen erreichtes Maximum: $[\alpha]_D^{20}$: 72,32° (M.). Alb.9HBr zeigt in 1%iger Bromwasserstoffsäure ohne Erwärmen $[\alpha]_D^{20}$: 63,80°, nach dem Erwärmen 69,13° (M.). Alb.4H_3PO_4 zeigt in 0,1%iger H_3PO_4 ohne Erwärmen $[\alpha]_D^{20}$: 62,2°, nach dem Erwärmen 67,87° (M.). Bei der Hydrolyse durch Salzsäure entsteht als Hauptproduct Leucin (Spl. Bd. I, S. 661), daneben Alanin (Spl. Bd. I, S. 659), Pyrrolidin-α-Carbonsäure (S. 38—39), Phenylalanin (Spl. Bd. II, S. 836 sub f), Glutaminsäure (Spl. Bd. I, S. 668—669), Asparaginsäure (Spl. Bd. I, S. 667), Cystin (Spl. Bd. I, S. 457), Serin (Hptw. Bd. I, S. 1203), Tyrosin (Spl. Bd. II, S. 928—929) und Tryptophan (S. 1168) (ABDERHALDEN, *H.* **37**, 495). — Verbindung mit Metaphosphorsäure: FOLD, *B. Ph. P.* **2**, 159.

Krystallisirtes Serumalbumin aus dem Blute von Meerschweinchen: GRUZEWSKA, *C. r.* **128**, 1535.

Jodserumalbumin. *Darst.* Durch Einwirkung von Jod in Jodkalium auf krystallisirtes Serumalbumin (KURAJEW, *H.* **26**, 479). — Bräunlich graues Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Alkalien. Jodgehalt: 12%.

3) ****Pflanzenalbumin*** (*S. 1594—1595*). Als Leukosin bezeichnen OSBORNE, VOORHEES, *C.* **1894** II, 524, das im Weizen vorkommende Albumin. Es coagulirt bei 52°, wird durch Sättigen der Lösung mit NaCl oder $MgSO_4$ gefällt, nicht aber durch Entfernung aller Salze mittels Dialyse. Zusammensetzung des durch Erhitzen auf 60° coagulirten Products: 53,02% C, 6,84% H, 16,80% N, 1,28% S, 22,06% O (O., V., *Am.* **15**, 468;

vgl. auch O., CAMPBELL, *Am. Soc.* **22**, 385). Die Albumine in Roggen, Gerste und Malz sind identisch mit Leukosin (O., *C.* **1895** II, 50, 307; O., C., *C.* **1896** II, 305).

Ueber das Albumin des Leinsamens vgl.: OSBORNE, *C.* **1894** I, 828.

2. *Globuline (*S. 1595—1600*). Die Globuline der thierischen Säfte sollen nach STARKE (*Z. B.* **40**, 419) „Alkalieiweiss" sein. Nach ST. (*Z. B.* **40**, 494) entsteht aus Hühnereiweiss ein Globulin, wenn man die Eiweisslösung mit dem 10-fachen Volumen Wasser verdünnt, vom präexistirenden Globulin filtrirt und dann bei 75—85° gegen häufig erneuertes Wasser dialysirt; das Innere der Dialysirschläuche enthält dann einen gefällten Eiweisskörper, welcher das Verhalten der Globuline zeigt.

Als „Proteane" bezeichnet OSBORNE (*H.* **33**, 225) Substanzen, die bei der Einwirkung von Wasser oder sehr verdünnten Säuren auf Globuline entstehen und in Wasser sowie in verdünnten Salzlösungen unlöslich sind.

*Thierische Globuline (*S. 1595—1597*).

1) ****Vitellin*** (*S. 1595*). Im Eidotter findet sich das Vitellin gebunden an Lecithin (Spl. Bd. I, S. 126): dieser Lecithinverbindung wird das Lecithin durch Aether nicht, durch Alkohol leicht entzogen (OSBORNE, CAMPBELL, *Am. Soc.*, **22**, 422). Das Vitellin des Eidotters liefert bei der Pepsinverdauung Paranucleïn (vgl. S. 1168).

Beim Kochen eines aus Eigelb dargestellten, vielleicht mit Vitellin identischen, Eiweisskörpers mit verdünnter Salzsäure beobachteten BLUMENTHAL und MAYER, *B.* **32**, 275 und M., *C.* **1899** I, 687 die Abspaltung von Producten, welche mit Phenylhydrazin — gleich den Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ — ein Hexosazon vom Schmelzp.: 203° lieferten. Nach NEUBERG, *B.* **34**, 3963 lässt sich unter den Producten, die durch Spaltung mittels HBr entstehen, Chitosamin (Spl. Bd. I, S. 570) nachweisen.

3) ****Ichthulin*** (*S. 1596*).

Ichthulin des Kabeljaus. *V.* In den Eiern des Kabeljaus (LEVENE, *H.* **32**, 281). — Liefert bei der Spaltung mit Alkali Ichthulinsäure (s. u.) Bei der Hydrolyse entsteht kein Kohlenhydrat. Zusammensetzung: C: 52,4%; H: 7,4%; N: 16,0%; S: 0,9%; P: 0,65%.

Ichthulinsäure. *B.* Bei der Einwirkung von Alkali auf das Ichthulin des Kabeljaus (L., *H.* **32**, 281). — Zusammensetzung: C: 32,6%; H: 6,0%; N: 14,0%; S: 0,146%; P: 10,34%.

5) ****Serumglobulin*** (*S. 1596—1597.*) Zur Frage der Einheitlichkeit des Serumglobulins vgl.: E. MARCUS, *H.* **28**, 559; MÖRNER, *H.* **34**, 257; E. FREUND, JOACHIM. *H.* **36**, 407. Versuche über fractionirte Fällung des Serumglobulins mit Ammoniumsulfat: POROGES, SPIRO, *B. Ph. P.* **3**, 277. Gesammtschwefel im Serumglobulin vom Pferde: 1,38%; durch Kochen mit alkalischen Bleilösungen unter Zusatz von Zinkspähnen abspaltbarer Schwefel: 0,68% (N. SCHULZ, *H.* **25**, 16).

8) ***Euglobulin.*** *V.* im Eiereiweiss und im Blutserum (LANGSTEIN, *B. Ph. P.* **1**, 83). — *Darst.* Eiereiweiss wird mit dem gleichen Volumen kaltgesättigter Kaliumacetatlösung versetzt (L.). — Verhält sich, wie das durch Halbsättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ dargestellte Gesammtglobulin des Eierklars, besitzt aber weniger Stickstoff und Kohlenstoff. Spaltet bei der Zersetzung mit verdünnter Salzsäure (ca. 11%) Glykosamin (Spl. Bd. I, S. 570) ab.

9) ***Bence-Jones'scher Eiweisskörper.*** (Von BENCE-JONES zuerst, später von KÜHNE, MATHES, ELLINGER u. A. beobachtet und untersucht); Litteratur-Zusammenstellung s. *H.* **30**, 239—240. — *V.* Im Harne bei „BENCE-JONES'scher Albuminurie"; scheidet sich beim Erwärmen des Harnes auf 50—85° ab (vgl. MAGNUS-LEVY, *H.* **30**, 200). — Kann durch Ammonsulfatlösung in millimetergrossen Krystallen gewonnen werden. Löslich in Wasser. Durch Erwärmen coagulirbar. Liefert durch Pepsinverdauung Protalbumose (vgl. S. 1166), secundär Albumosen und Peptone.

Ueber eine krystallinische „Harnalbumose" vgl. ferner: GRUTTERINK, DE GRAAFF, *H.* **34**, 393.

10) ***Thyreoglobulin.*** *V.* In der Schilddrüse (OSWALD, *H.* **27**, 14; **32**, 121). — *Darst.*: O., *H.* **27**, 27. — Schwer löslich in salzfreiem Wasser, leicht in verdünnten Salzlösungen und Alkalien. Wird aus den mässig salzhaltigen Lösungen durch verdünnte Säuren gefällt. Aussalzbar durch Halbsättigung mit Ammoniumsulfat. Giebt die Farbenreactionen der Eiweisskörper. Enthält bleischwärzenden Schwefel. Beim Kochen mit verdünnter Säure entsteht aus dem Thyreoglobulin des Schweines eine reducirende Lösung und Jodothyrin (S. 1165); bei der Trypsinverdauung entsteht Tyrosin (Spl. Bd. II, S. 928—929). Das Thyreoglobulin vom Menschen, Schwein, Hammel, Ochsen und Kalb zeigt — abgesehen

daneben Alanin (Spl. Bd. I, S. 659), Pyrrolidin-α-Carbonsäure (S. 38—89). Asparaginsäure (Spl. Bd. I, S. 667) (LANDSTEIN, *H.* **37**, 508). Zeïn als Nährstoff: SZUMOWSKI. *H.* **36**, 1..

f) ***Maisin*** $C_{184}H_{300}O_{51}N_{46}S$ (= Zeïn?, s. o.). *V.* Zu 4—4,5% im Mais (DONARD, LABBÉ, *C. r.* **135**, 744). — *Darst.* Man extrahirt Maismehl, das vorher durch Benzol entfettet ist, mit siedendem Amylalkohol und fällt die Lösung durch Benzol aus (D., L.). — Weisses Pulver. Unlöslich in kaltem und heissem Wasser und Salzlösungen, wird aber durch längeres Kochen mit Wasser in geringem Maasse hydrolysirt. Unlöslich in verdünnten Säuren, nimmt beim Kochen mit letzteren einen eigenartigen Geruch an. Leicht löslich in verdünnten Alkalien, löslich in Alkohol, Methylalkohol und Aceton, fällt aber beim Erkalten dieser Lösungen oder auf Zusatz von Aether, Benzol und Kohlenwasserstoffen als klebrige Masse aus, die zu gelben, hornartigen, durchscheinenden Stücken austrocknet. Löslich in Propyl-, Isobutyl- und Isoamyl-Alkohol; letzterer löst in der Kälte nur Spuren, beim Siedepunkt: 11—11,5%.

g) ***Hefeneiweiss.*** Durch Behandeln von Hefe mit Aether in der Kälte und Wasser und verdünnter Natronlauge gewonnenes Hefeneiweiss spaltet mit conc. Salzsäure oder starker Schwefelsäure gekocht Leucin (Spl. Bd. I, S. 661), Tyrosin (Spl. Bd II, S. 928—931), Phenylalanin (Spl. Bd. II, S. 836 sub f) und eine nicht unbedeutende Menge von Basen, Arginin, Lysin, Histidin, vgl. Spl. Bd. III, S. 603, 665, 689, ab; ein Theil des Schwefels dürfte in cystinähnlicher Bindung vorhanden sein. Kohlehydrate liessen sich unter den Zersetzungsproducten nicht nachweisen (SCHRÖDER, *B. Ch. P.* **2**, 389).

B. *Zusammengesetzte Eiweissstoffe (Proteide) (*S. 1603—1624*).

(*Vgl. die Vorbemerkung auf S. 1144*).

1. *Oxyproteïnsäure (*S. 1603*). Trennung von Alloxyproteïnsäure (s. u.): BONDZYNSKI, PANEK, *B.* **35**, 2959. — Der gesunde Mensch scheidet innerhalb 24 Stunden durch den Harn etwa 3,6 g Oxy- und 1,2 g Alloxyproteïnsäure ab. Die EHRLICH'sche Diazoreaction des Harns scheint durch die Gegenwart von Oxyproteïnsäure bedingt zu sein.

1a. Alloxyproteïnsäure. *V.* Im normalen Menschenharn (BONDZYNSKI, PANEK, *B.* **35**, 2959). Der gesunde Mensch scheidet innerhalb 24 Stunden durch den Harn etwa 1,2 g ab. Steht dem Eiweiss nahe, zeigt aber dessen Reactionen mit Tannin, Phosphorwolframsäure und Ferrocyankalium nicht mehr; giebt auch keine Biuretreaction. — Baryumsalz. Sehr leicht löslich mit alkalischer Reaction. — Silbersalz. Weisser flockiger Niederschlag, bräunt sich am Licht. Ziemlich löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, leicht in Ammoniak und Salpetersäure.

1b. Uroferrinsäure $C_{35}H_{56}O_{19}N_8S$. *B.* Aus eingedampftem Harn durch Fällung mit Eisenammoniakalaun (THIELE, *H.* **37**, 251). — Amorph. Leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol. Fällbar durch Phosphorwolframsäure, $Hg(NO_3)_2$ und $HgSO_4$ in verdünnter Lösung, durch $FeCl_3$, $AgNO_3$ und Bleiacetat nur in conc. Lösung. Reagirt stark sauer. $[\alpha]_D^{18}$: —32,5° in Wasser (c = 0,43). Die Farbe der Lösung ist rothbraun. Giebt bei der Hydrolyse mit Salzsäure + Zinnchlorür wenig H_2S, viel H_2SO_4 (etwa der Hälfte des Gesammtschwefels entsprechend), NH_3 (entsprechend 5,2% des Gesammtstickstoffs), **schwefelfreies Melanin (vgl. Spl. Bd. III, S. 491) und Asparaginsäure (Spl. Bd. I, S. 667).** Sämmtliche Eiweissreactionen fallen negativ aus. Der Schwefel ist durch alkalische Bleilösung nicht abspaltbar. — Baryumsalz $Ba_2.C_{35}H_{50}O_{19}N_8S$. Aus der freien Säure und Barytwasser. — Zinksalz $Zn_2.C_{35}H_{50}O_{19}N_8S$. Aus der freien Säure und ZnO.

3. *Caseïn (*S. 1603—1608*). Herstellung eines beim Kochen mit Wasser nicht gerinnenden, sondern breiartig emulsionirenden Caseïnpräparates: Act.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 118656; *C.* **1901** I, 715.

1) **Caseïn der Milch* (*S. 1603—1606*). *Darst.* Durch Fällung der Milch mit Aethylschwefelsäure (RIEGEL, D.R.P. 117979; *C.* **1901** I, 656). Abscheidung aus Milch oder Molke durch Kohlensäure unter Druck: SZEKELY, D.R.P. 126423; *C.* **1901** II, 1376. Man fällt entrahmte Milch mit Schwefelsäure, löst den ausgewaschenen Niederschlag in Alkali und fällt nun mit Essigsäure (HATMAKER, D.R.P. 135350; *C.* **1902** II, 1168). Zur Gewinnung aus Magermilch vgl. auch: MIEBTSCH, D.R.P. 135745, *C.* **1902** II, 1236.

Caseïn besitzt bei 18° keine messbare Löslichkeit in Wasser (LAQUEUR, SACKUR, *B. Ph. P.* **3**, 196). Basenbindungsvermögen und Leitvermögen des Natriumsalzes: L., S., *B. Ph. P.* **3**, 194. Die Opalescenz einer gegen Phenolphtaleïn neutralen Caseïn-

Inhaltsverzeichniss der vierundsechzigsten Lieferung,

entsprechend Bd. IV, S. 1496—1604 des Hauptwerkes.

XII Diazoaminoderivate.

A. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

B. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8}.

C. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-12} usw.

D. Derivate der Phenole und Alkohole.

E. Derivate der Säuren.

F. Derivate der Aldehyde, Ketone und Chinone.

G. Derivate der Basen.

H. Azohydroxylamine $RN_2(OH).R_1$.

I. Azoamidoxyde

$RR^1N.N:NO.R^{II}$ bezw. $RR^1N.N \overset{N.R^{II}}{\underset{O}{}}$

XIIa. Diazohydrazide und Oktazone.

A. Diazohydrazide.

B. Oktazone.

XIII. Proteinstoffe.

A. Eigentliche Eiweisskörper.

B. Zusammengesetzte Eiweissstoffe (Proteide).

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

ERGÄNZUNGSBÄNDE

ZUR DRITTEN AUFLAGE DES

HANDBUCHS

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

F. BEILSTEIN.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT,

REDIGIRT VON

PAUL JACOBSON.

FÜNFUNDSECHZIGSTE LIEFERUNG

(ERGÄNZUNGSBAND IV, LIEFERUNG 19).

(SCHLUSS DES VIERTEN ERGÄNZUNGSBANDES.)

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

COMMISSIONSVERLAG VON LEOPOLD VOSS IN HAMBURG.

1906.

Benachrichtigung! Die P. T. Abonnenten, welche die Ergänzungsbände als Mitglieder der Deutschen chemischen Gesellschaft beziehen, wollen gefl. bei **Adressen-Veränderungen** über ihre neue Adresse der **Verlagsbuchhandlung Leopold Voss** (Hamburg, Hohe Bleichen 34) genaue Mittheilung machen. Nur hierdurch können Unregelmässigkeiten in der Zustellung der Lieferungen vermieden werden.

Reclamationen beliebe man an die **Geschäftsstelle der Deutschen chemischen Gesellschaft** (Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4) zu richten.

Verzeichniss der vorkommenden Abkürzungen.

1. Abkürzungen der Litteratur-Quellen.

A. = LIEBIG's Annalen der Chemie.
A. ch. = Annales de chimie et de physique.
Am. = American chemical Journal.
Am. Soc. = Journal of the american chem. Society.
A. Pth. = Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie.
Ar. = Archiv der Pharmacie.
B. = Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
B. Ph. P. = Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie.
Bl. = Bulletin de la société chimique de Paris.
C. = Chemisches Centralblatt.
C. r. = Comptes rendus de l'Académie des sciences.
Ch. I. = Chemische Industrie.
Ch. Z. = Chemiker Zeitung.
Chem. N. = Chemical News.
D. = DINGLER's polytechnisches Journal.
D.R.P. = Patentschrift des Deutschen Reiches.
El. Ch. Z. = Elektrochemische Zeitschrift.
Fr. = (FRESENIUS') Zeitschrift für analytische Chemie.
Frdl. = FRIEDLAENDER's Fortschritte der Theerfarbenfabrikation (Berlin, Springer).
G. = Gazzetta chimica italiana.
H. = (HOPPE-SEYLER's) Zeitschrift für physiologische Chemie.
J. = Jahresbericht der Chemie.
J. pr. = Journal für praktische Chemie.
J. Th. = Jahresbericht der Thierchemie.
L. V. St. = Landwirthschaftliche Versuchsstationen.
M. = Monatshefte für Chemie.
P. C. H. = Pharmaceutische Centralhalle.
P. Ch. S. = Proceedings of the chemical Society.
Ph. Ch. = Zeitschrift für physikalische Chemie.
R. = Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
R. A. L. = Atti della reale Accademia dei Lincei (Rendiconti).
Soc. = Journal of the chemical society of London.
W. = WIEDEMANN's Annalen der Physik.
Z. = Zeitschrift für Chemie.
Z. a. Ch. = Zeitschrift für anorganische Chemie.
Z. Ang. = Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. B. = Zeitschrift für Biologie.
Z. El. Ch. = Zeitschrift für Elektrochemie.
Z. Kr. = Zeitschrift für Krystallographie.
Ж. = Journal der russischen chemischen Gesellschaft.

2. Fernere Abkürzungen.

a. = unsymmetrisch.
B. = Bildung.
conc. = concentrirt.
corr. = corrigirt.
D. = Dichte.
D^{16} = Dichte bei 16°.
D^{16}_{4} = Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser v. 4°.
Darst. = Darstellung.
Hptw. = Hauptwerk (3. Aufl. v. BEILSTEIN's Handb. der organ. Chemie).
i. D. = im Dampf.
K = Elektrolytische Dissociationsconstante.
Kp = Siedepunkt.
Kp_{740} = Siedepunkt unter einem Drucke von 740 mm.
n (in Verbindung mit Namen) = normal.
n (in Verbindung mit Zahlen) = Brechungscoëfficient.
$^0/_0$ = Procent.
$^0/_0$*ig* = procentig.
rac. = racemisch.
s. = symmetrisch.
s. o. = siehe oben.
s. u. = siehe unten.
Schmelzp. = Schmelzpunkt.
Spl. = Supplement (Ergänzungsband).
V. = Vorkommen.
v. = benachbart.
verd. = verdünnt.
m = meta.
o = ortho.
p = para.

Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk

(BEILSTEIN's Handbuch der organischen Chemie. III. Auflage.)

1. Ein „*Stern*" * vor dem Namen der Verbindung (im Ergänzungsband) bedeutet, dass die Verbindung schon im Hauptwerk an der entsprechenden Stelle beschrieben ist.

2. Die in *Klammern gesetzten, cursiv gedruckten Zahlen* hinter den mit * bezeichneten Verbindungen im Ergänzungsbande geben die Seite an, auf welcher die gleiche Verbindung im entsprechenden Bande des Hauptwerks zu finden ist.

3. Findet man im Texte eine *geschweifte Klammer:* {..}, so bedeutet dies, dass die an die Klammer sich unmittelbar anschliessenden Angaben nur Ergänzungen zu denjenigen Sätzen des Hauptwerkes sind, welche durch die innerhalb der Klammer aufgeführten Stichworte bezeichnet sind.

4. In den *Seitenüberschriften* findet man in fetter Cursivschrift innerhalb geschweifter Klammern diejenigen Seiten des Hauptwerkes angegeben, zu welchen die auf der betreffenden Seite des Ergänzungsbandes befindlichen Ergänzungen gehören.

5. *Berichtigungen zum Hauptwerk* sind in Cursiv-Schrift gesetzt.

natriumlösung rührt von hydrolytisch abgespaltenem, nicht dissociirtem freien Caseïn her. Caseïnlösungen zeigen erhebliche innere Reibung. Durch Trocknung bei 100° wird Caseïn der Kuh-, Frauen- und Ziegenmilch ohne NH_3-Abspaltung verändert; man erhält nun durch Behandlung mit verdünnter Lauge einen gallertartigen, in Lauge unlöslichen Körper (vgl. Caseïd, S. 1154) und aus der Lösung durch Fällung mit verdünnter Säure das Isocaseïn (S. 1154) (LAQ., SAC.). Lösungen des Caseïns in Dinatriumphosphatlösung oder in verdünnter Natronlauge zeigen nach 1-stdg. Erhitzen auf 130° beginnende Gerinnung (BARDACH, *M.* **18**, 209).

Bei der Behandlung von Caseïn mit Kaliumchlorat + Salzsäure entsteht ein stark chlorhaltiges, aber schwefelfreies Product (HABERMANN, EHRENFELD, *H.* **32**, 467; E., *H.* **34**, 566).

*Hydrolyse des Caseïns (*S. 1604, Z. 7—11 v. o.*). Die bei der Spaltung von Caseïn mittels Salzsäure entstehende, im Hptw. Bd. IV, S. 1604, Z. 9 v. o. mit der Formel C_5H_7ON aufgeführte Base scheint die Zusammensetzung des Leucinimids $C_6H_{11}ON$ zu haben, ist aber von dem gewöhnlichen Leucinimid (Spl. Bd. I, S. 661—662) verschieden (COHN, *H.* **29**, 283); die Base $C_6H_{11}ON$ entsteht auch aus Hämoglobin (S. 1156) durch tryptische Verdauung (SALASKIN, *H.* **32**, 595). Caseïn liefert bei der Zersetzung mit rauchender Salzsäure auch α-Aminovaleriansäure (Hptw. Bd. I, S. 1199, Z. 28 v. u.), rac. und l-Pyrrolidin-α-Carbonsäure (S. 38, 39), l-Phenylalanin (Spl. Bd. II, S. 836 sub f) und wahrscheinlich Glykokoll (E. FISCHER, *H.* **33**, 151). Durch Einwirkung von warmer verdünnter Salpetersäure entsteht α-Oxyglutarsäure (Spl. Bd. I, S. 359) (HAB., E., *H.* **35**, 231). Bei der Einwirkung von ätzenden Alkalien auf Caseïn entstehen die Alkalisalze der Caseo-protalbin- und -lysalbin-säure (S. 1169) (KALLE & Co., D.R.P. 132322; *C.* **1902** II, 169). Caseïn liefert auch bei der Hydrolyse durch Alkali die Pyrrolidin-α-Carbonsäure (E. F., *H.* **35**, 227). Beim Kochen von Caseïn mit Barytwasser entsteht racemisches Lysin (Spl. Bd. III, S. 666) (STEUDEL, *H.* **35**, 541). Beim Behandeln von Caseïn mit überhitztem Wasserdampf entsteht Asparaginsäure (Spl. Bd. I, S. 667), aber keine Hexonbase (ST.).

Caseïn nimmt bei *Jodirung (*S. 1604*) 11,43—13,45% J auf (OSWALD, *B. Ph. P.* **3**, 517).

Bei der Einwirkung von Pepsinsalzsäure auf Caseïn erfolgt zunächst Uebergang in eine Albumose, dann Abspaltung von Paranucleïn aus dieser, schliesslich allmähliche Auflösung des Paranucleïns und weitere Verdauung der Albumose (SALKOWSKI, *H.* **27**, 297). Durch Behandeln mit Pepsinsalzsäure bei 40° entsteht neben Paranucleïn eine P- und N-haltige Säure, welche man aus der nach dem Neutralisiren mit Natriumcarbonat concentrirten Lösung durch Ferriammoniumsulfatlösung als Ferrisalz ausfällt; dieses Eisensalz, ein geschmackfreies bräunliches Pulver, enthält 21% Fe, 9% N und 2,5% P, ist fast unlöslich im Magensaft, leicht löslich in Sodalösung von 0,1—0,2% Na_2CO_3 (KNOLL & Co., D.R.P. 114273; *C.* **1900** II, 1002). Caseïn wird durch Bacterium coli commun. bis zur Bildung von Albumosen zerlegt; Proteus vulgaris erzeugt neben Indol (S. 156) und Skatol (S. 159) sehr geringe Mengen von Hexonbasen, und zwar wahrscheinlich Lysin und Histidin (TAYLOR, *H.* **36**, 487).

*Bestandtheile der Kuhmilch (*S. 1605*). Ueber krystallisirtes *Lactalbumin vgl. WICHMANN, *H.* **27**, 1605.

Der bei der Spaltung des Caseïnogens durch Na_2SO_4 oder $MgSO_4$ (*S. 1605, Z. 31—24 v. u.*) entstehende Körper a ist ein Nucleoalbumin, Körper b ein Nucleohiston. Zusammensetzung und Eigenschaften dieser Körper: STORCH, *M.* **20**, 837.

Das *Caseïn der Frauenmilch (*S. 1605*) wird im Gegensatz zum Caseïn der Kuhmilch von Trichloressigsäure nicht quantitativ gefällt (LAYOUX, *C.* **1901** II, 726). Bei der Verdauung durch Pepsinsalzsäure scheidet sich aus dem Frauencaseïn entgegen den bisherigen Angaben ebenso wie aus dem Kuhcaseïn Paranucleïn ab. Das Frauencaseïn braucht zur Neutralisation wesentlich weniger Natronlauge als das Kuhcaseïn; doch steigt die Acidität bei wiederholtem Umfällen aus alkalischer Lösung mit Säure bis fast auf den Werth des Kuhcaseïns (KOBRAK, *C.* **1900** I, 1134).

Frauenmilch ist erheblich reicher an Lecithin (1,70—1,86 g im Liter) als Kuhmilch (0,90—1,13 g im Liter) (STOCKLASA, *H.* **23**, 343).

Zusammensetzung der Eselinnenmilch (SCHLOSSMANN, *H.* **23**, 258). Das Caseïnogen der Eselinnenmilch ist von dem der Kuhmilch verschieden. Es wird am besten durch Fällen mit verdünnter Essigsäure aus zuvor theilweise dialysirter Milch dargestellt; vermuthlich ist auch die durch ein Gemisch von NaCl + $MgSO_4$ aus neutralisirter Milch bewirkte Fällung unverändertes Caseïnogen (STORCH, *M.* **23**, 712). Das Eselinnen-Caseïnogen hat den Charakter einer Säure von geringerer Acidität als das Kuh-Caseïnogen, es löst sich in denselben Lösungsmitteln wie dieses. Durch Labenzym (vgl. S. 1174) wird es aus neutraler Lösung in Form eines sehr feinen Coagulums zum Gerinnen gebracht; bei der Verdauung mit Pepsinsalzsäure lässt es einen festen Rückstand von Pseudonucleïn

zurück. Es ist reicher an Phosphor und Schwefel als das Kuh-Caseïnogen. Durch Neutralsalze lässt sich das Eselinnen-Caseïnogen in eine als Nucleoalbumin zu betrachtende Substanz a und eine nucleohistonartige Substanz b spalten. Substanz a enthält 0,86 % Phosphor und 0,78 % Schwefel; sie ist unlöslich in Wasser und den Lösungen der Neutralsalze, löslich in Alkali- und Alkalicarbonat-Laugen; die Lösungen gerinnen bei neutraler Reaction beim Kochen nicht. Die Substanz b enthält 1,26 % Phosphor und 2,9 % Schwefel; sie ist leicht löslich in Wasser und in Lösungen der Neutralsalze, in Alkali-, Alkalicarbonat-Laugen, in Kalkwasser und in Natriumphosphatlösung, unlöslich in den Lösungen zweier Neutralsalze ($NaCl + MgSO_4$); in wässeriger Lösung auf 80° erhitzt, gerinnt sie.

Zur *Bestimmung von Caseïn in der Milch (*S. 1605—1606*) vgl.: Denigès, *C.* **1897** II, 232; **1898** I, 351.

Arsencaseïnate. *B.* Beim Erhitzen von Caseïn mit Arsenhalogenverbindungen in wässeriger oder alkoholischer Suspension (Chem. Fabr. Pfersee, D.R.P. 103580; *C.* **1899** II, 926). Leicht löslich in Wasser und verdünnten Alkalien. Durch Säuren fällbar. Das Arsen ist erst nach Zersetzung der Substanz analytisch nachweisbar. — Caseïnverbindungen der Schwermetalle können durch Erhitzen von freiem Caseïn mit den betreffenden Metallsalzen in conc. wässeriger oder alkoholischer Lösung erhalten werden (Ch.-F. P., D.R.P. 100874, vgl. auch 103580; *C.* **1899** I, 957; **1899** II, 600). — Caseïnquecksilber. *B.* Aus neutralem Caseïnalkali und Quecksilberchlorid (Höchster Farbw., D.R.P. 94285; *C.* **1898** I, 230). Löslich in Alkalien; aus der Lösung wird durch H_2S oder $(NH_4)_2S$ kein Quecksilber gefällt. — Silberverbindungen des Caseïns (Röhmann, Hirschstein, *B. Ph. P.* **3**, 288). Aus neutraler Caseïnalkalilösung und Silbernitrat entsteht ein weisses Pulver mit 8,76—10,81 % Ag, welches Ag in organischer Bindung enthält. Das Product hat den Charakter einer complexen Säure und löst sich in Alkalien zu Salzen der Argentumcaseïnsäure. In diesen erzeugen Schwermetalle Fällungen, so $AgNO_3$ einen Niederschlag von Argentumcaseïnsilber, der ein gelbliches, lichtempfindliches Pulver mit einem Gehalt von ca. 15 % Ag bildet.

Caseïnverbindungen der Alkaloïde: Chem. Fabr. Rhenania, D.R.P. 119060; *C.* **1901** I, 866.

Caseïnbromhydrat. *B.* Aus Caseïn und Bromwasserstoff (v. Heyden, D.R.P. 124232; *C.* **1901** II, 962). Weisses Pulver. Leicht löslich in warmem Wasser. Enthält 4 % HBr. Beim Neutralisiren der wässerigen Lösung entsteht ein in überschüssigem Alkali löslicher Niederschlag. — Caseïnjodhydrat. Schwach gelbliches Pulver. Leicht löslich in warmem Wasser mit saurer Reaction. Enthält über 5 % HJ (v. H.). — Verbindung von Caseïn mit Phosphorsäure. Aus der Lösung von Caseïn in Phosphorsäure fällen Carbonate und Acetate freies Caseïn, Chloride Caseïnchlorhydrat, primäre Phosphate eine in Wasser lösliche Verbindung von Caseïn mit Phosphorsäure, die auf 100 Theile trockenes Caseïn 4—4,5 Theile Phosphorsäure enthält (Ch.-F. Rh., D.R.P. 123555; *C.* **1901** II, 716).

Verbindung von Caseïn mit Monocalciumphosphat: Hatmaker, D.R.P. 137000; *C.* **1902** II, 1439.

Verbindung von Caseïn mit salicylsauren Salzen: Riegel, Rose, D.R.P. 106963; *C.* **1900** I, 1085.

Verbindung von Caseïn mit Formaldehyd: Doyen, D.R.P. 136565; *C.* **1902** II, 1439.

Verbindung von Caseïn mit Acroleïn: Kalle & Co., D.R.P. 129884, 131399; *C.* **1902** I, 899, 1342.

Isocaseïn. *B.* Aus Caseïn durch Trocknen bei 100°; vgl. S. 1153 (Laq., Sac., *B. Ph. P.* **3**, 206). — Löslich in Natronlauge und dadurch trennbar vom Caseïd (s. u.). Zeigt alle Eiweissreactionen, ausser der Schwefelbleiprobe. Isocasein hat eine höhere Fällungsgrenze und grösseren Stickstoffgehalt (15,80 %) als Casein; es besitzt stärkere innere Reibung und höhere Leitfähigkeit.

Caseïd. *B.* Natriumcaseïd entsteht aus bei 100° getrocknetem Caseïn durch verdünnte Natronlauge (vgl. S. 1153) (Laq., Sac., *B. Ph. P.* **3**, 206). — Natriumcaseïd ist unlöslich in Wasser. Es zeigt die Schwefelbleireaction im Gegensatz zum Isocaseïn (s. o.) sehr deutlich.

Chlorcaseïn. *B.* Bei der Einwirkung von $KClO_3$ auf Caseïn, das in Salzsäure suspendirt ist (Panzer, *H.* **33**, 131; **35**, 84, vgl. dazu Ehrenfeld, *H.* **34**, 566). — Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig, löslich in Alkalilauge, Ammoniak und Alkalicarbonaten (unter CO_2-Entwickelung); die Lösungen reagiren (bei Vermeidung eines Ueberschusses) sauer und werden durch Säuren, durch Sättigung mit $MgSO_4$ und Halbsättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ und durch Kaliumwismuthjodid gefällt; Alkohol fällt nur bei Gegenwart von Neutralsalzen. Giebt nicht die Millon'sche Reaction. Liefert bei der Spaltung mit Salzsäure neben Glutaminsäure (Spl. Bd. I, S. 668—669), Asparagin-

säure (Spl. Bd. I, S. 667), Leucin (Spl. Bd. I, S. 661), Arginin (Spl. Bd. III, S. 603), Histidin (Spl. Bd. III, S. 689), Lysin (Spl. Bd. III, S. 665) und Orthophosphorsäure überdies noch chlorhaltige Producte — und zwar chlorhaltige, stickstofffreie, theils in Wasser, theils in Aether lösliche Säuren und chlorhaltige Melanoidinsäure (vgl. Spl. Bd. III, S. 491), dagegen kein Tyrosin. Giebt bei der Einwirkung von Natriumäthylat Chlorocaseonsäure (s. u.) (P., *H.* **34**, 66).

Chlorocaseonsäure $C_{84}H_{113}O_{29}N_{18}Cl_5$. *B.* Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf das Chlorcaseïn von PANZER (s. o.) (P., *H.* **34**, 66). — Amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Chloroform, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Alkalilauge, Ammoniak und Na_2CO_3-Lösung (unter CO_2-Entwickelung). Liefert bei der Spaltung Leucin (Spl. Bd. I, S. 661), Hexonbasen und chlorhaltige, stickstofffreie Säuren, dagegen kein Tyrosin und keine Glutaminsäure.

S. 1606, Z. 26 v. u. die Formel des ***Opalisins*** *soll lauten: „$C_{186}H_{298}N_{43}PS_3O_{66}$".*

3) * ***Pflanzencaseïn*** (*S. 1606—1608*). *Vgl. auch die Artikel über Pflanzenglobuline und Pflanzenfibrine S. 1150 und 1151.*

b und c) * ***Glutencaseïn, Glutenin*** (*S. 1607*). *V.* Bildet 4—4,5 % des Weizensamens (OSBORNE, VOORHEES, *Am.* **15**, 470). Giebt bei der Zersetzung mit Schwefelsäure 1,9 % des Gesammtstickstoffs in Form von Histidin (Spl. Bd. III, S. 689), 8,7 % in Form von Arginin (Spl. Bd. III, S. 603), 2,5 % in Form von Lysin (Spl. Bd. III, S. 665), 12,5 % in Form von NH_3 (KOSSEL, KUTSCHER, *H.* **31**, 165). Zusammensetzung eines durch wiederholtes Lösen in Alkali und Fällen (durch Neutralisation) gereinigten, bei 110° getrockneten Products: 52,34 % C, 6,83 % H, 17,49 % N, 1,08 % S (O., V.).

e) * ***Proteose*** (*S. 1607—1608*). Proteose aus Mais: OSBORNE, *C.* **1897** II, 594. Proteose aus Linsen: O., CAMPBELL, *C.* **1899** II, 558. Proteose aus Weizen: O., C., *Am. Soc.* **22**, 401.

5. *Mucin, Schleimstoff und andere Glykoproteïde

(*S. 1608—1611*). Das Mucin der Sehnen und Speicheldrüsen liefert, nach einem noch nicht näher beschriebenen Verfahren behandelt, als Spaltungsproduct Chondroitinschwefelsäure (S. 1164) bezw. eine ähnliche Säure (LEVENE, *Am. Soc.* **22**, 82; vgl. L., *H.* **31**, 395).

* ***Mucin der Submaxillardrüsen*** (*S 1608*). Giebt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure Glykosamin (Spl. Bd. I, S. 570) (F. MÜLLER, *Z. B.* **42**, 468).

* ***Paramucin*** (*S. 1608*). Giebt durch Sieden mit verdünnten Säuren einen reducirenden Körper, der beim Erhitzen mit conc. Salzsäure Glykosamin (Spl. Bd. I, S. 570) abspaltet (STEUDEL, *H.* **34**, 384). Durch Pepsinverdauung entsteht das als Kupferverbindung isolirbare, FEHLING'sche Lösung reducirende Paramucosin $C_{12}H_{23}O_{10}N$ (= $CH_2(OH)[CH(OH)]_3.CH(CHO).N{:}CH.[CH(OH)]_4.CH_2.OH$?) (LEATHES, *A. Pth.* **43**, 245; vgl. dazu NEUBERG, HEYMANN, *B. Ph. P.* **2**, 204, 212).

* ***Pseudomucin*** (*S. 1610*). Giebt bei der Spaltung mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure Glykosamin (Spl. Bd. I, S. 570) (F. MÜLLER, *Z. B.* **42**, 468; NEUBERG, HEYMANN, *B. Ph. P.* **2**, 206).

* ***Ovomucoïd*** (*S. 1611*). Ist uncoagulirbar. $[\alpha]_D$: − 61,2° (OSBORNE, CAMPBELL, *Am. Soc.* **22**, 449). Zusammensetzung: 49,02 % C, 6,45 % H, 12,71 % N, 2,38 % S (O., C.). Goldzahl: SCHULTZ, ZSIGMONDY, *B. Ph. P.* **3**, 144. Enthält höchstens Spuren von Phosphor (LANGSTEIN, *B. Ph. P.* **3**, 510). Etwa 3/4 des Gesammtschwefelgehalts sind leicht abspaltbar. Schwefelsäure tritt erst bei langem Kochen mit Salzsäure — auch dann nur in Spuren — auf (L.). Giebt die Reaction von ADAMKIEWICZ (vgl. S. 1145) (L.).

*Serummucoïd (*S. 1611, Z. 15 v. o.*) liefert bei der Hydrolyse mit Salzsäure Glykosamin (Spl. Bd. I, S. 570) und Schwefelsäure (ZANETTI, *G.* **33** I, 160).

Ovomucin. *V.* Im Eiereiweiss (EICHHOLZ, vgl. OSBORNE, CAMPBELL, *Am. Soc.* **22**, 434). — Ein Glykoproteïd, durch Verdünnen oder Dialyse des Eiweiss gefällt. Leichtes weisses Pulver. In NaCl-Lösung zum Theil löslich. Coagulirt bei 78°, löst sich wieder beim Kochen und scheidet sich beim Erkalten wieder ab. Zusammensetzung: 50,69 % C, 6,71 % H, 14,49 % N, 2,28 % S, 25,83 % O.

Mucin aus Sputum löst sich in Wasser zu einer sauren opalisirenden Flüssigkeit, die durch Natronlauge klar wird. Liefert beim Kochen mit 3 %iger Schwefelsäure reichlich Mucose (eine Hexose), durch Alkalien thierisches Gummi (F. MÜLLER, *C.* **1897** I, 1064). Liefert bei der Spaltung mit verdünnter Salzsäure Ameisensäure, Essigsäure und Glykosamin (Spl. Bd. I, S. 570) neben Albumosen und beim Kochen mit conc. Salzsäure Lävulin-

säure (Spl. Bd I, S. 241). Zusammensetzung: 48—48,27 % C, 6,91 % H, 10,6—10,8 % N, 1,38—1,45 % S (M., *Z. B.* **42**, 468).

6. *Hämoglobin (*S. 1611—1621*). Ueber den Einfluss des Höhenklimas auf den Hämoglobingehalt des Blutes vgl.: GIACOSA, *H.* **23**, 326, ABDERHALDEN, *Z. B.* **43**, 125, 443. Der Hämoglobingehalt des Blutes wird auch durch Darreichung von Eisenchlorid gesteigert (GAULE, *Z. B.* **36**, 377). — *B.* Ueber Rückbildung von Hämoglobin aus den Spaltungsproducten vgl.: PREYER, *B.* **30**, 191 — *Darst.* Aus Blutkörperchenbrei durch Ammonsulfatlösung unter Zusatz von Aether (MICKO, *H.* **28**, 182). — $[\alpha]_D$: + 10,4 (GAMGEE, CROFT-HILL, *B.* **36**, 914; *B. Ph. P.* **4**, 2). Spaltung mit salzsaurer Zinnchlorürlösung: PRÖSCHER, *H.* **27**, 114. Bei der tryptischen Verdauung entsteht dasjenige, bei 295—296° schmelzende Leucinimid, das auch aus Caseïn durch Salzsäure erhalten wird (vgl. S. 1153) (SALASKIN, *H* **32**, 592). Bei protrahirter Pepsinverdauung entstehen ein bei 265—267° schmelzendes Leucinimid, Alanin (Spl. Bd. I, S 659), Leucin (Spl. Bd. I, S. 661), Phenylalanin (Spl. Bd. II, S. 836 sub f), Glutaminsäure (Spl. Bd. I, S. 668—669), Asparaginsäure (Spl. Bd I, S 667), sowie Pyrrolidincarbonsäure (S. 38—39) (S., KOWALEWSKY, *H.* **38**, 567). Schicksal im Thierkörper: KUNTZEN, KRUMMACHER, *Z. B.* **40**, 246.

*Absorptionsspectrum (*S. 1611*). Zur Spectralreaction s.: TOLLENS, *B.* **34**, 1426. Apparat zur Bestimmung des Hämoglobingehalts im Blut auf photographischem Wege: GÄRTNER, *M.* **22**, 745.

Das Hämoglobin aus Pferdeblut hat im unveränderten Zustande einen Eisengehalt von 0,29—0,30 % (LAPICQUE, GILARDONI, *C. r.* **130**, 1333).

*Oxyhämoglobin (*S. 1612—1614*). Ist rechtsdrehend (GAMGEE, CROFT-HILL, *B.* **36**, 914). Oxyhämoglobin aus Taubenblut bildet sphenoïdisch-hemiëdrische tetragonale Krystalle (SCHWANTKE, *H.* **29**, 486).

*Zusammensetzung der Blutkrystalle (*S. 1613*). *Oxyhämoglobin aus Pferdeblut (*S. 1613*) Analyse: 54,5 % C, 7,29 % H, 17,51 % N, 19,85 % O, 0,44 % S, 0,39 % Fe (JUTT, *C.* **1897** I, 1031). Durch Kochen mit alkalischer Bleilösung unter Zusatz von Zinkspähnen abspaltbar: 0,19 % S (N. SCHULZ, *H.* **25**, 16).

Oxyhämoglobin wird auch bei Zimmertemperatur aus seiner wässerigen Lösung quantitativ durch Chloroform gefällt (KRÜGER, *Z. B.* **41**, 358), wobei indess eine chemische Veränderung einzutreten scheint (K., *B. Ph P.* **3**, 67). Leitfähigkeit und Verhalten bei der Elektrolyse: G., *Chem. N.* **85**, 146. Ist diamagnetisch (G., *C.* **1901** II, 1023). Verhalten gegen Metallsalze. J., *C.* **1897** I, 1031. Jodirung: KURAJEW, *H.* **31**, 528. Bei der Hydrolyse von krystallisirtem Oxyhämoglobin (aus Pferdeblut) mit Salzsäure entstehen als Hauptproducte Leucin (Spl. Bd. I, S. 661) und Histidin (Spl. Bd. III, S. 689), daneben Alanin (Spl. Bd. I, S. 659), Pyrrolidin-α-Carbonsäure (S. 38—39), Phenylalanin (Spl. Bd. II, S. 836 sub f), Glutaminsäure (Spl. Bd. I, S. 668—669), Asparaginsäure (Spl. Bd. I, S. 657), Cystin (Spl. Bd. I, S. 457), Serin (Spl. Bd. I, S. 1205), Oxypyrrolidin-α-Ccarbonsäure (S. 41), Tyrosin (Spl. Bd. II, S. 928), Lysin (Spl. Bd. III, S. 665), Arginin (Spl. Bd. III, S. 603) und Tryptophan (S. 1168) (E. FISCHER, ABDERHALDEN, *H.* **36**, 268; A., *H.* **37**, 484). Oxyhämoglobin liefert beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge Kathämoglobin (s. u.) (VAN KLAVEREN, *H.* **33**, 293). Durch Einwirkung von ½ %iger Blausäure in gelinder Wärme entsteht Cyanhämoglobin (S. 1157) (v. ZEYNEK, *H* **33**, 444). Oxyhämoglobin (aus Pferdeblut) giebt durch Einwirkung von Pepsinsalzsäure Hämatin von der Zusammensetzung $C_{34}H_{35}O_5N_5Fe$ (vgl. S. 1157) (v. Z., *H.* **30**, 126).

*Quantitative Bestimmung des Oxyhämoglobins (*S. 1614*). 2) *Quantitative spectralanalytische Bestimmung neben Hämoglobin oder Kohlenoxydhämoglobin oder Methämoglobin. HÜFNER, *C.* **1900** I, 512.

Kathämoglobin. *B.* Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Oxyhämoglobin (s. o.) oder von Alkohol, Chloroform oder Aether auf Methämoglobin (S. 1157) (ARNOLD, vgl. VAN KLAVEREN, *H.* **33**, 293). — *Darst.* 100 ccm möglichst conc. Oxyhämoglobinlösung werden mit 200 ccm 96 %igem Alkohol und 1—2 ccm conc. Kalilauge versetzt, auf 60° erwärmt, sofort mit HCl neutralisirt und abgekühlt; bei Zusatz von viel Wasser fällt das Kathämoglobin aus, das durch zweimaliges Lösen in NaCl-haltigem 60 %igem Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt wird (v. Kl.). — Unlöslich in Wasser und Alkohol, sowie in wässeriger NaCl- und $(NH_4)_2SO_4$-Lösung, dagegen löslich in alkoholischer NaCl- und $(NH_4)_2SO_4$-Lösung. Besitzt ein ähnliches Spectrum, wie das Hämatin (S 1157). Enthält ebensoviel Eiweiss (Globin), wie das Oxyhämoglobin, aber weniger Eisen als letzteres. Zerfällt, wie das Oxyhämoglobin, bei der Einwirkung von 0,1 %iger Salzsäure in der Kälte in Globin (s. u.) und Hämatin.

*Globin (*S. 1615*). $[\alpha]_C$: — 54,2° (GAMGEE, CROFT-HILL, *B.* **36**, 914; *B. Ph P.* **4**, 6). Die wässerige, von Ammoniaksalzen freie Lösung giebt bei Zusatz von sehr wenig Ammoniak

einen Niederschlag (BANG, *H.* **27**, 467). Das Globin des Pferdes liefert bei der Zersetzung durch Salzsäure ca. 20,3 % Hexonbasen (Histidin, Arginin, Lysin, vgl. Spl. Bd. III, S. 608, 665, 689) (LAWROW, *B.* **34**, 101).

***Kohlenoxydhämoglobin** (*S. 1615—1616*). Ist rechtsdrehend (GAMGEE, CROFT-HILL, *B.* **36**, 914). Ist diamagnetisch (G., *C.* **1901** II, 1022).

***Methämoglobin** (*S. 1616*). Die Absorptionsstreifen verschwinden in geschlossenem Gefäss bei Körpertemperatur nicht (Unterschied von Oxyhämoglobin, S. 1156) (KOBERT, *C.* **1901** I, 51). Methämoglobin ist in reinem Zustande lichtbeständig (v. ZEYNEK, *H.* **33**, 442). Ist diamagnetisch (GAMGEE, *C.* **1901** II, 1022). Methämoglobin liefert beim Schütteln seiner wässerigen Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol, Chloroform oder Aether Kathämoglobin (S. 1156) (VAN KLAVEREN, *H.* **33**, 293). Die Lösungen von Methämoglobin nehmen durch sehr geringe Mengen HCN eine hellrothe Farbe an, die auch beim Erwärmen auf Körpertemperatur bestehen bleibt (zum Nachweis geeignet) (K.). Methämoglobin löst sich in ½%iger Blausäure unter Bildung von Cyanhämoglobin (s. u.) (v. Z., *H.* **33**, 432). Das „*Photohämoglobin" von BOCK (*S. 1616, Z. 10 v. u.*) ist Cyanhämoglobin und entsteht durch Belichtung nur aus solchen Metahämoglobinlösungen, welche Ferricyankalium enthalten (HALDANE; vgl. v. Z., *H.* **33**, 442; **34**, 108).

Cyanhämoglobin. *B.* Beim Lösen von Methämoglobin (s. o.) in 0,5%iger HCN-Lösung, beim Erwärmen von Oxyhämoglobin (S. 1156) mit Blausäure auf 40° während mehrerer Stunden, beim Einleiten von Cyangas in Lösungen von (reducirtem) Hämoglobin, sowie beim Belichten von mit Ferricyankalium verunreinigten Methämoglobinlösungen (v. ZEYNEK, *H.* **33**, 426). — In der Wärme zerfliessliche, lange Prismen mit 5,9% Krystallwasser oder in der Wärme festbleibende Rhomben mit 10,5% Krystallwasser. Enthält auf 1 Mol. Hämoglobin (Mol.-Gew. 16669) 1 Mol. HCN. Hat im Absorptionsspectrum einen breiten Streifen im Grün. Wird durch H_2S in Hämoglobin zurückverwandelt.

***Schwefelmethämoglobin** (*S. 1617*). Vgl. zur Existenz(?): KOBERT, *C.* **1901** I, 52.

***Hämochromogen** (*S. 1617*). Benutzung seines Spectrums zum Nachweis von Blut: DONOGANY, *C.* **1897** I, 1257.

***Hämatin** (*S. 1618*).

S. 1618, Z. 19 v. o. statt: „259" lies: „372".

Zusammensetzung: $C_{32}H_{32}O_4N_4Fe$ (BIALOBRZESKI, *B.* **29**, 2846; vgl. W. KÜSTER, *H.* **28**, 3; *B.* **30**, 107). Hämatin, aus Pferdeblut-Oxyhämoglobin (S. 1156) durch Verdauung mit Pepsinsalzsäure dargestellt, zeigt nach v. ZEYNEK (*H.* **30**, 126) die Zusammensetzung $C_{34}H_{35}O_5N_4Fe$. Die Differenzen in den Zahlen, welche verschiedene Autoren bei Benutzung verschiedener Darstellungsmethoden für die Zusammensetzung des Hämatins fanden, sind nach NENCKI, ZALESKI (*H.* **30**, 384) darauf zurückzuführen, dass das Hämatin mit den zur Darstellung benutzten Ingredientien ätherartige Verbindungen eingeht. Vgl. zur Zusammensetzung auch unten Hämin. Hämatin enthält kein Argon (ZA., *B.* **30**, 965).

Durch Neutralisiren einer alkoholischen, mit Kalilauge versetzten Hämatinlösung erhält man eine neutrale, roth gefärbte Hämatinlösung, die ein charakteristisches Absorptionsspectrum besitzt; beim Erhitzen dieser Lösung schlägt die Farbe in Braun um, und gleichzeitig erscheint das Absorptionsband des alkalischen Hämatins (ARNOLD, *C.* **1900** I, 209; *H.* **29**, 78). Hämatin ist paramagnetisch (GAMGEE, *C.* **1901** II, 1022). Es erleidet beim Auswaschen auf dem Filter mit siedendem Wasser eine Veränderung, durch welche es in ammoniakhaltigem Wasser unlöslich wird (CAZENEUVE, BRETEAU, *C.* **1899** I, 1134). Hämatin liefert bei der Oxydation mit Chromaten in Eisessig, wenn nur 12 At. Sauerstoff verwendet werden, eine eisenhaltige unlösliche Verbindung und zwei Verbindungen $C_8H_9O_4N$ und $C_8H_8O_5$ (Imid und Anhydrid der dreibasischen Hämatinsäure vgl. Spl. Bd. I, S. 418, Z. 19 v. u. und Spl. Bd. III, S. 488, Z. 7 v. o.), von denen die erstere das primäre Product ist und zu höchstens 50% aus Hämatin entsteht (W. K., *H.* **29**, 185; *A.* **315**, 174). Oxydation in alkalischer Lösung: W. K., *H.* **28**, 7.

***Hämin** $C_{32}H_{31}O_3N_4FeCl$ oder $C_{34}H_{33}O_4N_4FeCl$? (*S. 1618—1619*). Zur Zusammensetzung und Constitution s.: N., ZA., *B.* **34**, 1009; ZA., *H.* **37**, 74. Wird von HJ + PH_4J in Eisessig zu Mesoporphyrin (S. 1158) bezw. Hämopyrrol (S. 1159) reducirt (N., ZA., *B.* **34**, 998).

Dimethyläther des Hämins. *B.* Durch Einwirkung von HCl auf rohes Acethämin (s. u.) in Methylalkohol (N., ZA., *H.* **30**, 384). — Wetzsteinförmige, zu Rosetten gruppirte, rhombische (WEYBERG) Nadeln. Unlöslich in Ammoniak und Natronlauge.

*„**Acethämin**" $C_{34}H_{33}O_4N_4FeCl$ (*S. 1619, Z. 32 v. o.*). *B.* Durch Einwirkung von mit NaCl gesättigtem Eisessig auf defibrirtes Blut (N., ZA., *H.* **30**, 384). — Rothviolett glitzernde trikline (WEYBERG) Krystalle. Löslich in verdünntem Ammoniak und Alkalien, unlöslich in verdünnten Säuren, Chloroform und Aether, etwas löslich in Alkohol. Liefert,

[illegible]

*Hämatoporphyrin [illegible] Zusammensetzung [illegible] Z. H. 37 [illegible] — [illegible] 1—4 Tage [illegible] Z. H. 30 [illegible] H. 29 [illegible] (1899 I [illegible]) [illegible] Hämatinsäure [illegible] H. 26 [illegible] (1899 I [illegible]).

Hämatoporphyrindimethyläther. *B.* Aus Hämatoporphyrin [illegible] von H_2SO_4 oder HCl [illegible] Z. H. 30 [illegible] — Amorphes [illegible] Pulver [illegible] Unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aether, Essigester, Benzol und [illegible] Mineralsäuren.

Monoacetylhämatoporphyrin. *B.* Aus salzsaurem Hämatoporphyrin (Hptw. Bd. IV, S. 1020) [illegible] — Natriumacetat [illegible] Z. H. 30, 423. — Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol.

Mesoporphyrin $C_{34}H_{38}O_4N_4$ (zur Molekulargrösse vgl. ZALESKI, *H.* 37, 73). *B.* Durch Reduction von Hämin (S. 1627) oder Hämatoporphyrin (s. o.) mit Jodwasserstoffsäure [illegible] + PH_4J in Eisessig (NENCKI, Z., *H.* 34 [illegible]; Z., *H.* 37, 67). — *Darst.* Aus Hämin (Z., *H.* 37, 54). — [illegible] Krystalle bezw. feinkrystallinisches Pulver. Schmilzt bei 360° noch nicht. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, leicht in Alkalien und Ammoniak. Schwer löslich in verdünnten Säuren mit rother Farbe, [illegible] im durchfallenden Lichte eine amethystrothe Nuance und rothe Fluorescenz zeigt. Das Spectrum ist gegen dasjenige des Hämatoporphyrins etwas nach dem violetten Ende verschoben (N., Z.). Spectroskopischer Vergleich mit Phylloporphyrin (Spl. Bd. III, S. [illegible]; MARCHLEWSKI, *B.* 35, 4342). Mit Zink-, Kupfer-, Blei- und Silber-Acetat entstehen in der sauren Lösung rothe amorphe, in Wasser und Alkohol unlösliche Niederschläge. Wird von Salpetersäure in das Nitrat, bezw. ein rothes Oxydationsproduct übergeführt. Durch Oxydation des Hydrochlorids mit starker Salpetersäure, oder besser mit H_2O_2, entsteht ein grüner Farbstoff Monochlorhämatoporphyrinhydrochlorid $C_{16}H_{17}O_3N_2Cl \cdot HCl$ (?). Dunkelgrüne mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Alkalien. — Hydrat. Amorpher dunkler Niederschlag. Geht durch Erwärmen mit 90%igem Alkohol in freies Mesoporphyrin über. — Hydrochlorid $(C_{17}H_{19}O_2N_2Cl)_2$, bildet zum Unterschied vom ähnlichen Hämatoporphyrin-Hydrochlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1020), kleinere, sternförmig gruppirte Nadeln, die Pleochroismus zeigen. Wird von Wasser zerlegt. — Ammoniumsalz. Meist kleine Nadeln oder Stäbchen. — Zinksalz $(C_{17}H_{18}O_2N_2)_2Zn$. — Kupfersalz $(C_{17}H_{18}O_2N_2)_2Cu$. Schmilzt bis 310° nicht.

Mesoporphyrinmethyläther $C_{36}H_{42}O_4N_4$ = $C_{34}H_{36}N_4O_4(CH_3)_2$. *B.* Aus Mesoporphyrin-Hydrochlorid (s. o.), Methylalkohol und Salzsäure (Z., *H.* 37, 82). — Sternförmig gruppirte Nadeln. Schmelzp.: 213—214°.

Mesoporphyrinäthyläther $C_{34}H_{46}O_4N_4 = [C_{17}H_{18}N_2O_2(C_2H_5)]_2$. Dünne Plättchen mit violettem Metallglanz. Schmelzp.: 202–205° (Z., *H.* **37**, 63, 70). Schwer löslich in Alkohol, Essigester und Petroleumäther, unlöslich in wässerigen Alkalien. Beständig gegen siedende Laugen von 20% und Ammoniak. Unter Zersetzung löslich in siedender Mineralsäure. — Kupfersalz $(C_{16}H_{21}O_2N_2)_2Cu$. Haarförmig gebogene Nadeln. Schmelzpunkt: 211°.

```
                              CH3.C——C.C3H7
                                  ..  ..
Hämopyrrol C8H13N =             HC    CH
                                  \  /
                                   NH
```

Hämopyrrol $C_8H_{13}N$ = (vgl. zur Constitution auch Plancher, Cattadori, *R. A. L.* [5] **12** I, 10). *B.* Durch Reduction von „Acethämin" (S. 1157—1158) mit rauchender Jodwasserstoffsäure + PH_4J in Eisessig (Nencki, Zaleski, *B.* **34**, 1002). Die Reduction des β-Hämins (S. 1158) oder „Acethämins" mit HJ + PH_4J liefert bei zu langer Dauer als Nebenproduct einen coniinartig riechenden Körper (W. Küster, *B.* **35**, 2953). Durch Reduction von Phyllocyanin-Kupferacetat (Spl. Bd. III, S. 484–485) in Eisessig mit HJ + PH_4J (N., Marchlewski, *B.* **34**, 1687). Bei der Destillation des Phyllocyanins mit Zinkstaub (M., *J. pr.* [2] **65**, 165). — Oel. Schwer löslich in Wasser. Riecht skatolähnlich und gleichzeitig naphtalinartig. Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv roth. Leicht flüchtig. Oxydirt sich an der Luft zu Urobilin (Spl. Bd. III, S. 487) und später zu einem violetten Farbstoff. Wird im Thierkörper ebenfalls zu Urobilin oxydirt (N., Z.). Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht das Imid der Methyl-n-Propyl-Maleïnsäure (W. K.). — $(C_8H_{13}N)_2Hg.4HgCl_2$. Amorpher weisser Niederschlag. Sintert gegen 70° und ist bei 90° völlig zersetzt. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Pikrat $C_8H_{13}N.C_6H_3O_7N_3$. Nadeln oder sechsseitige Blättchen aus Benzol. Schmelzp.: 108°. Zersetzt sich gegen 125° unter schwacher Verpuffung. Wird von heissem Wasser zersetzt.

***Hämocyanin** (*S. 1621*). Wird beim langsamen Verdunsten von mit $(NH_4)_2SO_4$ versetztem Blut von Octopus vulgaris in mikroskopischen Nadeln und Prismen erhalten (Henze, *H.* **33**, 370). Coagulationstemperatur der wässerigen Lösung: 71–72°. Wird durch $MgSO_4$ gar nicht, durch $(NH_4)_2SO_4$ erst bei Vollsättigung ausgesalzen. Wird durch Dialyse nicht ausgefällt. Zusammensetzung: 53,66% C; 7,33% H; 16,09% N; 0,86% S; 0,38% Cu. 1 g Hämocyanin vermag ca. 0,4 ccm Sauerstoff locker zu binden (Bildung von Oxyhämocyanin).

6a. Chloroglobin *s. Spl. Bd. III, S. 484.*

7. *Nucleoproteïde und Paranucleoproteïde und deren Abbauproducte (*S. 1621 bis 1624*).

Die in dem Artikel **„Nucleïne"** *des Hauptwerks benutzte Anordnung — theilweise auch die daselbst gewählten Bezeichnungen — konnten für die Ergänzungen nicht beibehalten werden. Doch ist die Zusammengehörigkeit zwischen den Artikeln des Spl. und des Hauptwerks durch die genaue Verweisung auf das Hauptwerk (Seite und Zeile) kenntlich gemacht.*

A. Nucleoproteïde. Die Nucleoproteïde sind Verbindungen von Eiweiss mit Nucleïnsäuren. Durch Pepsin-Salzsäure werden sie in Eiweiss (das weiter verdaut wird) und Nucleïne gespalten; die Nucleïne sind weiter zerlegbar in Eiweiss und Nucleïnsäure. Als Abbauproducte der Nucleïnsäuren sind beobachtet: Phosphorsäure, Nucleïnbasen (Purin- bezw. Pyrimidin-Derivate), Pentosen und Lävulinsäure.

1) ***Nucleohiston*** (*S. 1622, Z. 2 v. u. bis S. 1623, Z. 7 v. o.*). Zur Frage der Einheitlichkeit des Nucleohistons vgl.: Bang, *H.* **30**, 509; **31**, 407; Kossel, *H.* **30**, 520; **31**, 410; Huiskamp, *H.* **32**, 161. — Vorkommen von Nucleohiston im Harne in einem Falle von Pseudoleukämie vgl.: Jolles, *B.* **30**, 172. — *Darst.* Durch Fällung des wässerigen Extracts der Thymusdrüse mit $CaCl_2$ als Calciumsalz und Zersetzung dieses Salzes mit verdünnter Essigsäure (H., *H.* **32**, 145; vgl. dazu B., *B. Ph. P.* **1**, 189; **4**, 126. — $[\alpha]_D$: + 37,58° (Gamgee, Jones, *B.* **36**, 914; *B. Ph. P.* **4**, 19). Elektrolyse der Salze: H., *H.* **34**, 32. Ueber die Abspaltung von Pentose (Blumenthal) vgl.: Grund, *H.* **35**, 127. — Zusammensetzung des Calciumsalzes nach Huiskamp: $n(C_{120}H_{388}O_{95}N_{78}SP_7Ca_2)$, nach Bang (*B. Ph. P.* **4**, 115): $C_{285}H_{390}O_{114}N_{84}SP_{11}Ca_6$.

2) ***Zweites Nucleoproteïd der Thymusdrüse.*** *Darst.* Aus Kalbsthymus durch Extraction mit NaCl-Lösung (Bang, *B. Ph. P.* **4**, 115). — Zusammensetzung: 49,50% C; 6,85% H; 16,51 N; 1,12% P; 2,36% Asche. Wird durch überschüssige Essigsäure in einen in Alkali leicht löslichen und einen schwer löslichen Antheil zerlegt.

3) ***Nucleoproteïd des Pankreas:*** Hammarsten, *H.* **19**, 19; Gamgee, Jones, *B. Ph. P.* **4**, 12.

4) ***Nucleoproteïd der Nebenniere:*** Gamgee, Jones, *B. Ph. P.* **4**, 19.

5) Das ***Nucleoproteïd der Leber*** liefert bei der Hydrolyse l-Xylose (vgl. Bd. I, S. [illegible]) (Wohlgemuth, *H.* **37**, 475).

6) ***Nucleoproteïde in Bacterien:*** Iwanow, *B. Ph. P.* **1**, 529.

7) Ueber ***arsenhaltige Nucleoproteïde*** — ***(„Arsennucleïne")*** —, die sich in thierischen Organen finden und in Arsennucleïnsäuren einerseits, Eiweisskörper andererseits gespalten werden s.: Gautier, *Bl.* [3] **23**, 4.

8) ***Robin*** (wahrscheinlich zu den Nucleoproteïden gehörig). *V.* In der Rinde von Robinia Pseudacacia zu 1,6%, (Power, *C.* 1901 II, 695). — *Darst.* Man versetzt einen kalt bereiteten conc. wässerigen Auszug der Rinde mit einer beträchtlichen Menge starken Alkohols, filtrirt den entstehenden Niederschlag nach einigen Stunden ab, wäscht ihn mit etwas Alkohol und trocknet ihn im Vacuum über H_2SO_4 (P.). Man extrahirt die grob gepulverte Rinde mit 10%iger Kochsalzlösung in der Kälte, sättigt die filtrirte Lauge mit Ammonsulfat, dialysirt den entstehenden Niederschlag und fällt das Filtrat mit Alkohol; ein grosser Theil des Robins wird indessen während der Dialyse unlöslich (P.). — Gelblichbraune Schuppen (über H_2SO_4 getrocknet), die ca. 4% Asche enthielten. Das gefällte Robin löst sich selbst in noch feuchtem Zustande nicht mehr völlig in Wasser, wird aber durch Zusatz von etwas Alkali löslich gemacht. Die Lösung reagirt sauer, wird durch Mineralsäuren und, besonders wenn sie angesäuert wurde, durch die gewöhnlichen Alkaloïdreagentien, ferner durch $FeCl_3$ und durch neutrales und basisches Bleiacetat gefällt. Wirkt äusserst giftig. Coagulirt beim Erhitzen seiner Lösung und verliert dadurch seine toxischen Eigenschaften völlig. Giebt die Biuret- und Xanthoprotein-Reaction, ferner die Reaction von Millon, Molisch und Liebermann. Liefert bei 6-stdg. Erhitzen mit 25 ccm 5%iger Schwefelsäure auf 100° einen rechtsdrehenden reducirenden Zucker, der aber keine Ketohexose ist.

Producte des Abbaus der Nucleoproteïde.

***Histone** (*S. 1623, Z. 8—12 v. o.*).

1) ****Histon aus Gänseblut*** (*S. 1623, Z. 8 v. o.*). Die wässerige, von Ammonsalzen freie Lösung giebt mit etwas NH_3 eine reichliche Fällung, mit überschüssigem Ammoniak aber keine Fällung; bei Gegenwart von Ammonsalzen aber ist das Histon in überschüssigem Ammoniak ganz unlöslich (Bang, *H.* **27**, 469). Wird aus neutraler, nicht aber aus alkalischer Lösung durch phosphorwolframsaures Natrium und andere neutrale Alkaloïdreagentien gefällt. Stickstoffgehalt: 17,48%.

2) ****Histon (aus Thymus)*** (*S. 1623, Z. 8—9 v. o.*). Spaltungsproduct des Nucleohistons (vgl. S. 1159). Die Lösung verhält sich gegen NH_3 und gegen Alkaloïdreagentien ebenso wie das Histon aus Gänseblut (s. o.); vgl. B., *H.* **27**, 468, 474. Elektrolyse der Salze: Hermann, *H.* **34**, 32. Giebt bei der Spaltung mit 20%iger Salzsäure bei Gegenwart von Zinn Lysin (Spl. Bd. III, S. 685), Histidin (Spl. Bd. III, S. 689) und Arginin (Spl. Bd. III, S. 603) (Lawrow, *H.* **28**, 388). Giebt bei der Zersetzung mit Schwefelsäure 1,79% des Gesammtstickstoffs in Form von Histidin, 25,17% in Form von Arginin, 8,04% in Form von Lysin und 7,46% in Form von NH_3 (Kossel, Kutscher, *H.* **31**, 165). Stickstoffgehalt: 18,85% (B.).

Neben Histon findet sich in der Thymusdrüse ein histonartiger Körper, **Parahiston**, der aber auch bei Gegenwart von Ammonsalzen nicht durch Ammoniak gefällt wird. 51,84% C; 7,08% H; 17,84% N, 1,09% S (Flerow, *H.* **28**, 311).

3) Eine histonartige Substanz (vgl. B., *H.* **27**, 486) ist auch das ***Globin*** (S. 1156—1157).

4) ***Gadus-Histon.*** *V.* In den Testikeln des Kabeljaus. — Giebt bei der Zersetzung mit Schwefelsäure 3,3% des Gesammtstickstoffs in Form von Histidin, 26,9% in Form von Arginin, 8,5% in Form von Lysin und 3,3% in Form von NH_3 (Ko., Ku., *H.* **31**, 191).

5) ***Lota-Histon.*** *V.* In den reifen Hoden von Lota vulgaris (Ehrström, *H.* **32**, 350). — Unlöslich in Wasser und wässerigen Lösungen von Neutralsalzen, löslich in Säuren und Alkalien. Die Lösung in Säuren scheidet beim Neutralisiren kein Histon ab. Die neutralisirte Lösung wird durch Alkali und NH_3 gefällt und coagulirt beim Kochen. Bei der Spaltung durch siedende Schwefelsäure wurden 0,66% Ammoniak, 2,85% Histidin, 8,17% Lysin und 12,00% Arginin erhalten.

6) ***Scombron.*** *V.* In Makrelen-Sperma (B., *H.* **27**, 466). — Zusammensetzung: 49,80% C, 7,23% H; 19,79% N; 0,79% S. Unlöslich in überschüssigem Ammoniak, auch bei Abwesenheit von Salzen. Wird in neutraler und schwach alkalischer Lösung

durch phosphorwolframsaures Natrium und ähnliche Alkaloïdreagentien gefällt. Giebt mit einer Eiweisslösung einen in Ammoniak leicht löslichen Niederschlag.

7) ***Arbacin.*** *V.* Als nucleïnsaures Salz in den Spermatozoënköpfen von Arbacia. Ist histonähnlich. Giebt mit MILLON's Reagens (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1587, Z. 14—13 v. u.) eine tiefrothe Färbung, wird jedoch durch Ammoniak nicht gefällt (MATHEWS, *H.* **23**, 404).

8) ***Histonähnliche Substanz aus Thunfischsperma.*** *V.* Im Sperma des Thunfisches (Tynnus vulgaris) an Nucleïnsäure gebunden (ULPIANI, *G.* **32** II, 221). — Liefert bei der Zersetzung Arginin und andere Basen. — Sulfat $C_{56}H_{116}O_9N_{30}(SO_4)_3 + 4H_2O$. Weisses Pulver. Giebt intensive Biuret- und deutliche MILLON'sche Reaction, liefert mit WITTE'scher Peptonlösung und in neutraler Lösung mit den Alkalisalzen der Blausäure, Phosphorwolframsäure, Pikrinsäure und Chromsäure Niederschläge. — Carbonat $C_{56}H_{118}O_9N_{30}(CO_3)_3 + 13H_2O$. $[\alpha]_D^{21}$: —24,87° (c = 1,8272). — Molybdat $(C_{56}H_{116}O_9N_{30})_3(Mo_7O_{24})_4 + 15H_2O$.

Nucleïne. Ueber Bildung aus den Nucleoproteïden s. S. 1159. Die Nucleïne sind im Gegensatz zu den Paranucleïnen (vgl. S. 1163) in Barytwasser unlöslich und werden davon bei Zimmertemperatur nicht zersetzt (GIERTZ, *H.* **28**, 115). Ueber Darstellung eisenhaltiger Nucleïne aus Hefe vgl.: Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 120580; *C.* **1901** I, 1188.

Der Artikel „Nuclein" des Hptw. Bd. IV, S. 1621, Z. 27 v. o. bis S. 1622, Z. 5 v. o. und S. 1622, Z. 11—23 v. o. bezieht sich auf die heute als Nucleïnsäuren (vgl. S. 1159) *bezeichneten Substanzen. Die Angaben des Hptw. Bd. IV, S. 1622, Z. 6—10 v. o. und S. 1622, Z. 29 v. o. konnten sich auf Nuclein im heutigen Sinne beziehen.*

Nucleïnsäuren** (ursprünglich Nucleïn genannt) (*S. 1621, Z. 27 v. o. bis S. 1622, Z. 5 v. o., S. 1622, Z. 11—23 v. o., S. 1622, Z. 12—3 v. u., S. 1623, Z. 15 v. o. bis S. 1624, Z. 14 v. o.*). *Im Hptw. Bd. IV finden sich Angaben über die Nucleïnsäuren verschiedener Herkunft, theilweise im Artikel* ***„Nuclein" (*S. 1621—1622*), *theilweise in den Artikeln* **„Nucleïnsäuren", „Thymusnucleïnsäure", Salmonucleïnsäure", „Guanylsäure"** (*S. 1622—1624*). *Bei Benutzung der folgenden Artikel über die einzelnen Nucleïnsäuren ist daher die zugehörige ältere Litteratur an diesen verschiedenen Stellen zu suchen.* Nach HERLANT (*A. Pth.* **44**, 148) hat die Nucleïnsäure aus unreifem Lachssperma und die aus Thymus dargestellte Nucleïnsäure die gleiche Zusammensetzung $C_{40}H_{56}O_{16}N_{14}.2P_2O_5$ wie die Nucleïnsäure aus der reifen Lachsmilch. Zur Darstellung verschiedener Nucleïnsäuren vgl.: LEVENE, *Am. Soc.* **22**, 329; **23**, 486; *H.* **32**, 541. Enzymatische Zersetzung der Nucleïnsäuren: ARAKI, *H.* **38**, 84. Darstellung von Formaldehydverbindungen der Nucleïnsäuren: BAYER & Co., D.R.P. 139907; *C.* **1903** I, 858.

a) ****Thymusnucleïnsäure*** (*S. 1622, Z. 6—3 v. u. und S. 1623*). Darstellung der Nucleïnsäuren a und b und der Nucleothyminsäure: NEUMANN, *C.* **1899** II, 1028; vgl. auch D.R.P. 103062, 107734; *C.* **1899** II, 502; **1900** I, 1113. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 150° wird Uracil abgespalten (KOSSEL, STEUDEL, *H.* **37**, 246).

b) ****Salmonucleïnsäure*** (*S. 1623, Z. 7—1 v. u.*). Zusammensetzung: $C_{40}H_{54}O_{16}N_{14}.2P_2O_5$. Liefert beim Eindampfen mit Salzsäure Guanin und Adenin (SCHMIEDEBERG, *A. Pth.* **43**, 58).

c) ****Guanylsäure*** (*S. 1624*). α-Guanylsäure $C_{51}H_{80}O_{40}N_{20}P_4$ (neu). *Darst.* Aus Ochsenpaukreas durch Ausziehen mit 1%iger Natronlauge (BANG, RAASCHOU, *B. Ph. P.* **4**, 175). — Leicht löslich in H_2O, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt bei der Hydrolyse mit verdünnten Mineralsäuren je 4 Mol. Pentose, Guanin, Glycerin und Phosphorsäure: $C_{51}H_{80}O_{40}N_{20}P_4 + 12H_2O = 4(C_5H_{10}O_5 + C_5H_5ON_5 + C_3H_5(OH)_3 + H_3PO_4)$. Durch Kochen mit 2%iger Kalilauge entsteht β-Guanylsäure (s. u.).

*β-Guanylsäure (*S. 1621, Z. 1—14 v. o.*). Zusammensetzung: $C_{44}H_{66}O_{34}N_{20}P_4$ (B., *H.* **31**, 415). *B.* Aus der α-Säure (s. o.) durch Kochen mit Kalilauge von 2% (B., R., *B. Ph. P.* **4**, 179). Liefert beim Kochen mit 5%iger Schwefelsäure 4 Mol. Guanin, 3 Mol. einer Pentose, 3 Mol. Glycerin, 4 Mol. Phosphorsäure (B.; nach NEUBERG, *B.* **35**, 1467, ist die Pentose l-Xylose. Physiologische Wirkung: B., *H.* **32**, 201. — $Ag_5.C_{44}H_{61}O_{34}N_{20}P_4$ (B.).

d) ***Hefennucleïnsäure*** vgl. auch S. 1162 sub i). Reinigung durch vorsichtige Behandlung mit $KMnO_4$ in verdünnter neutraler oder schwach alkalischer Lösung: SCHWICKERATH, D.R.P. 113164; *C.* **1900** II, 653. Liefert beim Kochen mit Säuren Furfurol (L., *H.* **37**, 402). Liefert durch Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure Uracil (ASCOLI, *H.* **31**, 161; vgl. E. FISCHER, RÖDER, *B.* **34**, 3753). — Salze: SCH., D.R.P. 118050; *C.* **1901** I, 600.

e) ***Nucleïnsäure aus Leber.*** Beim Kochen mit Säuren entsteht Furfurol (L., *H.* **37**, 402).

f) ***Nucleïnsäure aus Milz.*** Die Hydrolyse ergiebt Furfurol, Adenin, Guanin, Cytosin und Thymin (S. 1162) (L., *H.* **37**, 402).

g) ***Nucleïnsäure aus Pankreas.*** Durch Hydrolyse entstehen Furfurol, Adenin, Guanin, Cytosin und Thymin (S. 1162) (L., *H.* **37**, 402).

b) ***Nucleïnsäure aus Tuberkelbacillen.*** Ergiebt bei der Hydrolyse Furfurol (L., *H.* **37**, 402).

i) ***Triticonucleïnsäure*** $C_{41}H_{61}O_{31}N_{16}P_4$ (vielleicht identisch mit Hefennucleïnsäure, S. 1161). *V.* Im Weizenembryo; käufliches Mehl von Weizenembryonen enthält ca. 3,5% davon (Osborne, Campbell, *Am. Soc.* **22**, 379; O., Harris, *H.* **36**, 85). — Weniger löslich in Wasser als die Nucleïnsäuren thierischen Ursprungs. Bildet mit Alkalien saure Salze, die in Wasser leicht löslich sind. Bei der Hydrolyse mit Säuren entsteht 1 Mol. Guanin, 1 Mol. Adenin, 2 Mol. Uracil und 3 Mol. Pentose (berechnet aus dem entstandenen Furfurol) für je 4 Atome Phosphor, sowie Cytosin (s. u.) (vgl. Wheeler, Johnson, *Am.* **29**, 505). — Das Silbersalz enthält 6 Atome Ag.

***Nucleothyminsäure** (*S. 1622, Z. 3 v. u.*). *Darst.*: Neumann, D.R.P. 104908; *C.* **1899** II, 1039.

***Thymin** $C_5H_6O_2N_2$ (*S 1623, Z. 20—12 v. u.*). Ist als **5-Methyluracil** $OC<{NH.CO \atop NH\,CH}>C.CH_3$ erkannt (Steudel, *C.* **1901** I, 443; *H.* **32**, 241; E. Fischer, Röder, *B.* **34**, 3752). *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 4 g 5-Methylhydrouracil mit 5,6 g Brom in 16 g Eisessig auf 100° und Einwirkung von Natronlauge oder Pyridin auf das entstehende Bromderivat (Synthese) (E. F., R., *B.* **34**, 3758). Durch Kochen von 5-Methyl-2-Methylthio-6-Oxypyrimidin (S. 556) mit Salzsäure (Wheeler, Merr, *Am.* **29**, 487). Durch Hydrolyse von Milznucleïnsäure (vgl. S. 1161), neben Cytosin (s. u.) und Uracil (S. 550) (Levene, *H.* **38**, 80). — *Darst.* Aus Heringstestikeln, die vorher zur Entfernung des Protamins mit Säure extrahirt sind, durch Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure auf 150° (2 Stunden) (Jones, *H.* **29**, 461; vgl. Gulewitsch, *H.* **27**, 292). — Scheinbar reguläre farblose Platten (aus Wasser). Schmelzp.: 326° (Wh., M.); 321° (unter Zersetzung) (E. F., R.). 100 Thle. Wasser lösen bei 25° 0,404 Thle. Thymin. Giebt bei der Oxydation mit Baryumpermanganat Harnstoff (St.). — $K.C_5H_5O_2N_2 + H_2O$. Prismatische Nadeln (St., *H.* **30**, 539).

Dimethylthymin $C_7H_{10}O_2N_2$. *B.* Aus Thyminkalium (s. o.) und CH_3J (St., *H.* **30**, 539). — Nadeln. Schmelzp.: 153°.

Bromthymin $C_5H_7O_3N_2Br$. *B.* Durch Einwirkung von Brom auf in Wasser suspendirtes Thymin (s. o.): $C_5H_6O_2N_2 + 2Br + H_2O = C_5H_7O_3N_2Br + HBr$ (Jones, *H.* **29**, 20). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser).

Thymindichlorid $C_5H_4N_2Cl_2$. *B.* Durch Kochen von Thymin mit $POCl_3$ (St., Kossel, *H.* **29**, 304). — Rosettenförmig angeordnete, rechteckige Täfelchen. Schmelzp.: 25–26°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

***Cytosin** (*S. 1623 Z. 11–8 v. u.*). Ist als **4-Amino-Pyrimidon(2), 4-Amino-2-Oxypyrimidin** $C_4H_5ON_3 = OC<{N:C(NH_2) \atop NH—CH}>CH$ erkannt; vgl.: Ko., St., *H.* **38**, 54. *B.* Aus Thymusnucleïnsäure (S. 1161) und aus Heringstestikeln (Ko., St., *H* **37**, 377). Beim Kochen von Störtestikeln mit Schwefelsäure von 33% (Ko., St., *H* **37**, 177; **38**, 49). Durch Hydrolyse von Hefennucleïnsäure (S. 1161) (Ko., St., *H.* **38**, 51), Milznucleïnsäure (S. 1161) (L., *H.* **38**, 80) und Triticonucleïnsäure (s. o.) (Wh., Johnson, *Am.* **29**, 505). Aus 2-Aethylthio-4-Aminopyrimidin (S. 773) beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (Wh., Joh., *Am.* **29**, 498). — *Darst.*: Ko., St., *H.* **38**, 49. Durch Hydrolyse von Thymusnucleïnsäure mittels 30%iger Schwefelsäure unter Druck (Kutscher, *H.* **38**, 170). — Farblose Platten (aus Wasser) mit sehr unebenen Flächen, wahrscheinlich monoklin oder triklin. Zersetzungspunkt: 320—325° (wird unterhalb 300° dunkel). Löst sich bei 25° in 129 Thln. Wasser. Die angesäuerte Lösung giebt mit Kaliumwismuthjodid ziegelrothen Niederschlag. Wird durch Phosphorwolframsäure gefällt. Giebt die Murexidreaction (vgl. Spl. Bd. I, S. 747) (Wh., Joh.). Färbt sich mit Chlorwasser und NH_3 roth (Ko., St.). Geht durch salpetrige Säure in Uracil (S. 550) über. Oxydation mit Baryumpermanganat ergiebt Oxalsäure und Biuret (vgl. Spl. Bd. I, S. 773) (Ko., St.). — Hydrochlorid. Leicht löslich in Wasser (Wh., Joh.). — $(C_4H_5ON_3)_2.H_2PtCl_6$. Monokline Zwillingskrystalle (Wh., Joh., Penfield; Ko., St.). — Hydrobromid. Prismen (aus wenig Wasser) (Wh., Joh.). — $C_4H_5ON_3.HNO_3$. Krystalle (Ko., St.). — Cytosinsilbernitrat. Nadeln aus conc. Cytosinlösung und neutraler $AgNO_3$-Lösung (charakteristisch) (Ku.). — Bas. Cytosinsulfat $(C_4H_5N_3O)_2.H_2SO_4$. Feine weisse Nadeln. Schwer löslich (Ko., St.). — Pikrat $C_4H_5ON_3.C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln. Aus nicht durch Thierkohle entfärbter Base dargestellt, schmilzt es ziemlich scharf bei ca. 264°; aus reiner Base dargestellt, zersetzt es sich, ohne scharf zu schmelzen, bei ca. 300—305°; der Schmelzpunkt schwankt sehr stark mit der Art des Erhitzens (Wh., Joh.). Schmelzp.: 270° (Ko., St.). 100 Thle. Wasser lösen bei 25° 0,076 Thle.

Acetylderivat, 4-Acetamino-2-Oxypyrimidin $C_6H_7O_2N_3 = OC<{N:C(NH.CO.CH_3) \atop NH———CH}>CH$. *B.* Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Cytosin

(S. 1162) (Wh., Joh., *Am.* **29**, 500). — Farblose mikroskopische Prismen (aus heissem Wasser). Schmilzt bei 300° noch nicht. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser.

Verbindung $C_{18}H_{18}O_{3}N_{4}$. *B.* Durch Einwirkung von Phenylisocyanat auf Cytosin (S. 1162) (Wh., Joh., *Am.* **29**, 501). — Schwer löslich. Schmelzp.: 260° (unter Aufbrausen).

B. Paranucleoproteïde, Pseudonucleoproteïde, Nucleoalbumine. Die Paranucleoproteïde sind Verbindungen von Eiweiss mit einem phosphorhaltigen Atomcomplex unbekannter Art. Bei der Einwirkung von Pepsinsalzsäure wird der phosphorhaltige Complex als Paranucleïn abgespalten. Aus mehreren Paranucleïnen sind bei weiterem Abbau Paranucleïnsäuren erhalten worden; diese sind von den Nucleïnsäuren (S. 1159, 1161) dadurch wesentlich unterschieden, dass aus ihnen keine Nucleïnbasen abgespalten werden können.

1) ***Caseïn*** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1603, und Spl. Bd. IV, S. 1152.*

2) ***Vitellin*** *s. Hptw. Bd IV, S. 1595, und Spl. Bd. IV, S. 1149.*

3) ***Ichthulin*** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1596, und Spl. Bd. IV, S. 1149.*

Producte des Abbaus der Paranucleoproteïde.

Paranucleïne, z B. das Nucleïn aus Caseïn, sind in Barytwasser leicht löslich, werden aber sehr leicht durch Barytwasser zersetzt (Giertz, *H* **28**, 117). Ueber Paranucleïnsilberverbindungen vgl.: Basler Chem. Fabr., D R.P. 128376; *C.* **1902** I, 505.

1) ***Paranucleïn aus Caseïn*** und aus ***Vitellin*** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1622, Z. 32—13 v. u.*

2) ***Paranucleïn aus Gehirn.*** *B.* Aus dem im Gehirn sich findenden Paranucleoprotagon (s. u.) durch Spaltung mit Alkohol (Ulpiani, Lelli, *G.* **32** I, 471). Zusammensetzung: 54,425% C, 7,715% H, 11,41% N und 1,88% P.

Paranucleoprotagon. *V.* Im Gehirn (U., L., *G.* **32** I, 466). Zusammensetzung: 60,79% C, 8,74% H, 6,2% N und 1,62% P. Unlöslich in Chloroform u. s. w. Spaltet sich durch Behandlung mit Alkohol bei 45° in Protagon und Paranucleïn.

Paranucleïnsäuren. 1) ***Paranucleïnsäuren aus Caseïn.*** *B.* Bei der peptischen Verdauung von Caseïn (S. 1152) (Salkowski, *H.* **32**, 245). — *Darst.* Man versetzt die bei schwach saurer Reaction eingeengte Verdauungsflüssigkeit mit Ferriammonsulfat und erhitzt zum Kochen. Der entstandene Niederschlag wird mit Lauge zersetzt, die neutralisirte Flüssigkeit mit Kupferacetat gefällt. Der Kupferniederschlag wird mit H_2S zersetzt und die Paranucleïnsäure durch Eingiessen in Alkoholäther gefällt (S.). — Löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol, fast unlöslich in Eisessig. $[\alpha]_D$: ca. —46° (in 2%iger Lösung). Giebt (in wässeriger Lösung) mit Ferriammonsulfat (beim Kochen), Kupferacetat, Bleiacetat, Tannin, Phosphorwolframsäure (+ HCl) und bei Halbsättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ Niederschläge Giebt beim Erhitzen mit kaltgesättigtem Barytwasser einen phosphor- und stickstoffhaltigen Niederschlag. Spaltet beim Erwärmen mit Natronlauge H_3PO_4 ab.

2) ***Avivitellinsäure*** (Paranucleïnsäure aus Vitellin). *B.* Durch Stehenlassen von Vitellin (S. 1149) mit starkem Ammoniak (Levene, Alsberg, *H.* **31**, 545). — Unlöslich in Wasser, schwacher Säure, Alkohol, Aether, löslich in essigsauren Salzen.

3) ***Ichthulinsäure*** *s. bei Ichthulin S. 1149.*

8. *Jecorin (*S. 1624*). *V.* Ueber das Vorkommen im Blute vgl.: P. Mayer, *H.* **32**, 518.

C. *Eiweissähnliche Substanzen (*S. 1624—1642*).

I. *Collagen, Osseïn (*S. 1624—1626*).

*Glutin, Leim, Gelatine (*S 1624—1626*). Reinigung von Glutin: Mörner, *H.* **28**, 471. — Ueber den Einfluss von Salzen auf die Gelatinirungsfähigkeit des Glutins s. Mörner, *H.* **28**, 505; Pauli, Rona, *B. Ph. P.* **2**, 1; Levites, *Ж.* **34**, 110; *C.* **1902** I, 1305. Glutin giebt die Millon'sche Reaction (Hptw. Bd. IV, S. 1587) Es wird durch Ferrocyankalium und Essigsäure in verdünnten Lösungen gefällt; Gegenwart von grösseren Mengen Neutralsalzen hebt die Reaction auf (M., *H.* **28**, 471). In lauem Wasser gelöste reinste farblose Gelatine (sogen. Fischleim) reagirt schwach sauer: die Lösung entwickelt bei kurzem Erwärmen mit verdünnter Kalilauge kein Ammoniak. Die mit *n*/10 Kalilauge genau neutralisirte Lösung wird auf Zusatz 40%iger neutraler Formaldehydlösung wiederum

sauer (in Folge der Bildung von freien Carboxylgruppen durch Atrennung von NH_2-Gruppen), und zwar sind zur Sättigung der Säure für je 1 g Leim im Mittel 0,22 ccm n-Kalilauge erforderlich (SCHIFF, *A.* **319**, 293). Durch Oxydation mit säurehaltigem Wasserstoffsuperoxyd entstehen aus Gelatine Isovaleraldehyd (Spl. Bd. I, S. 481) und Aceton (NEUBERG, BLUMENTHAL, *B. Ph. P.* **2**, 238). Leim nimmt bei Jodirung 1,34—2% J auf (OSWALD, *B. Ph. P.* **3**, 517). Bei der Spaltung mit Salzsäure entstehen Glykokoll (Spl. Bd. I, S. 655), Alanin (Spl. Bd. I, S 659), Pyrrolidin-α-Carbonsäure (S. 38—39). Leucin (Spl. Bd. I, S. 661), Asparaginsäure (Spl. Bd. I, S. 667), Glutaminsäure (Spl. Bd. I, S. 668 bis 669), Phenylalanin (Spl. Bd. II, S. 836 sub f), Aminovaleriansäure (?) und Aminobuttersäure(?) (E. FISCHER, LEVENE, ADERS, *H.* **35**, 70), ferner eine Oxypyrrolidin-α-Carbonsäure (S. 41) (E F., *B.* **35**, 2660). Gelatine liefert bei der Hydrolyse mit Salzsäure 16,4% Glykokoll; die durch Verdauung aus ihr hervorgehenden Gelatosen sind sämmtlich glykokollreicher; die Proto- und Deuterogelatose der Pepsinverdauung liefert 18,36 bezw. 19,96%, die der Trypsinverdauung 17,07 bezw. 20,29% und die der Papaïnverdauung 20,29 bezw. 19,33% Glykokoll (LEVENE, *H.* **37**, 85). Darstellung von Zinkgelatosen: BAYER u. Co., D.R.P. 134197; *C.* **1902** II, 866. Untersuchungen über die specifische Drehung des durch Erhitzen seiner Lösung in Druckflaschen des Gelatinirungsvermögens beraubten Leims („β-Glutin"): FRAMM, *P. Ar.* **68**, 144; *C.* **1897** II, 775. Aus Leim entsteht durch Erhitzen der wässerigen Lösung mit wenig Säuren auf 100°, Dialyse der neutralisirten Lösung und Eindampfen ein pulveriges Product, das in kaltem Wasser leicht löslich ist und in hohen Concentrationen nicht gelatinirt (BEAT, D.R.P. 121997; *C.* **1901** II, 156). Leim wird durch Einwirkung von Formaldehyd oder anderen Aldehyden wasserunlöslich; vgl. zur Einwirkung von Formaldehyd: CLASSEN, *C.* **1897** I, 395, 939; GOTTSTEIN, *C.* **1897** I, 715; LEPIERRE, *Bl.* [3] **21**, 736; Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 88114, 91505, 95270; *Frdl.* **IV**, 1130—1138; D.R.P. 116800: *C.* **1901** I, 155. {Bei der Pankreasfäulniss .... werden .... Valeriansäure und} ω-Aminoäthylbenzol $C_8H_{11}N$ (Spl. Bd. II, S. 307) {gebildet (NENCKI, *J. Th.* **1876**, 81}; SPIRO, *B. Ph. P.* **1**, 349); vgl. auch: REICH-HERZBERGE, *H.* **34**, 119. Leim wird vom Bacillus fluorescens liquefaciens bei 37° allmählich in eine braune, grün fluorescirende Flüssigkeit umgewandelt, welche viel Ammoniak und erhebliche Mengen Peptone, ferner Methylamin, Trimethylamin, Cholin (Spl. Bd. I, S. 645) und Betaïn (Spl. Bd. I, S. 656), jedoch weder Phenol, noch Indol, Skatol, Diamine oder Schwefelwasserstoff enthält (EMMERLING, REISER, *B.* **35**, 700).

*Zusammensetzung des Leims (*S. 1626*). Nach MÖRNER (*H.* **28**, 475) lassen sich in Bezug auf den Schwefelgehalt, der nicht auf Verunreinigungen zurückzuführen ist, zwei Typen Glutin (a mit ca. $^1/_4$% Schwefel, b mit ca. $^1/_2$% Schwefel) unterscheiden.

3. *Chondrin, Knorpelleim (*S. 1626–1628*).

*Chondroïtinschwefelsäure (*S. 1627—1628*). Hat nicht die ihr von SCHMIEDEBERG zugeschriebene Formel; sie liefert bei der Spaltung weder Glykosamin noch Glykuronsäure. Destillation mit Salzsäure ergiebt kein Furfurol. Beim Kochen mit Barytwasser entsteht eine von d-Erythronsäure verschiedene, optisch inactive Trioxybuttersäure. Durch Behandlung mit Barytwasser bei 40° entsteht eine Tetraoxyaminocapronsäure. Chondroïtinschwefelsäure färbt sich mit Dimethylaminobenzaldehyd roth (EHRLICH'sche Reaction) (ORGLER, NEUBERG, *H.* **37**, 407).

*Chondrosin (*S. 1628, Z. 8 v. o.*). Die ebullioskopische und die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung führen zu einem viel höheren Werth, als der *Formel $C_{12}H_{21}O_{11}N$ entspricht (O., N., *H.* **37**, 415).

5. *Elastin (*S. 1628—1629*).

Giebt bei der Spaltung durch Schwefelsäure Arginin und Lysin (KOSSEL, KUTSCHER, *H.* **31**, 165).

6. *Ichthylepidin (*S. 1629*).

V. Ueber das Vorkommen in Fischschuppen vgl.: GREEN, TOWER, *H.* **35**, 196; MÖRNER, *H.* **37**, 88.

7. *Keratin, Horngewebe (*S. 1629—1631*).

Keratin der Federn, Igelstacheln, Ochsen- und Schafshörner, Vogelschnäbel, Schlangenschuppen, Haifischzähne, der menschlichen Nägel, Haut und Haare sowie der Ochsennägel ist doppeltbrechend, zweiaxig und eine wahre krystalline Substanz (PANEBIANCO, *Z. Kr.* **31**, 409). Keratin liefert bei der Einwirkung gespannter Wasserdämpfe Atmidkeratose, Atmidkeratin (s. u.), H_2S und eine organische flüchtige Schwefelverbindung (wahrscheinlich Methylmercaptan), aber keine krystallinischen Eiweissspaltproducte (Tyrosin, Leucin, Cystin) (BAUER, *H.* **35**, 343). Keratinsubstanzen liefern bei der Hydrolyse α-Thiomilchsäure (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **3**, 184). Bei der Hydrolyse von Rinderhorn durch Salzsäure werden 40% Monoaminosäuren

(bezogen auf die getrocknete Hornsubstanz) erhalten, und zwar: 0,34% Glykokoll, 1,20% Alanin, 5,70% α-Aminoisovaleriansäure, 18,30% Leucin, 3,60% Pyrrolidin-α-Carbonsäure, 0,68% Serin, 3,00% Phenylalanin, 2,50% Asparaginsäure, 3,00% Glutaminsäure, 1,70% Pyrrolidoncarbonsäure (secundär aus Glutaminsäure entstanden) (E. Fischer, Dörpinghaus, *H.* **36**, 462).

Atmidkeratin. *B.* Bei der Einwirkung gespannter Wasserdämpfe auf Keratin (B., *H.* **35**, 349); man sättigt die eingeengte Lösung mit NaCl, fällt um, dialysirt die wässerige Lösung des umgefällten Niederschlags und giesst in Alkohol (B.). — Zusammensetzung (aschefrei berechnet): 53,13% C, 6,05% H, 16,35% N, 1,59% S. Wird durch Pepsin und Trypsin nur langsam angegriffen.

Atmidkeratose. *B.* Bei der Einwirkung gespannter Wasserdämpfe auf Keratin (B., *H.* **35**, 352). — *Darst.* Durch Fällung des Filtrates vom Atmidkeratin (s. o.) mit kochsalzgesättigter Salzsäure (B.). — Zusammensetzung (aschefrei berechnet): 53,34% C, 5,23% H, 16,59% N, 1,56% S. Wird durch Pepsin und Trypsin nur langsam angegriffen.

11. *Fibroïn (*S. 1631—1632*). *Darst.* Durch zweimaliges 8-stdg. Erhitzen von technisch degommirter Seide mit 25 Thln. Wasser auf 117—120° (E. Fischer, Skita, *H.* **33**, 179). — Fibroïn liefert bei der Zersetzung mit rauchender Salzsäure l-Tyrosin (10%), Glykokoll (36%), Alanin (21%), l-Leucin (1—1,5%), l-Phenylalanin (1—1,5%), Serin und Arginin (E. F., S., *H.* **33**, 177; **35**, 221).

12. *Seidenleim, Sericin (*S. 1632*). *Darst.:* Bondi, *H.* **34**, 482, 498. — Verliert seine Leichtlösigkeit in Wasser durch 3-stdg. Erhitzen auf 110°. Ist in conc. Salzsäure fast augenblicklich löslich. Verdünnte Säuren lösen allmählich in der Wärme, verdünnte Kalilauge löst allmählich bei Zimmertemperatur. Verdünnte Sericinlösungen werden durch Essigsäure gefällt (B.). Liefert bei der Hydrolyse durch HCl (neben Tyrosin und Serin) Arginin, Lysin, Glykokoll und Alanin (E. Fischer, Skita, *H.* **35**, 221).

15. *Spongin, Schwammsubstanz (*S. 1633*). Giebt bei der Zersetzung mit H_2SO_4 Arginin, Lysin und Glutaminsäure (Kossel, Kutscher, *H.* **31**, 165).

*Jodothyrin (*S. 1633*). *B.* Durch Kochen von Thyreoglobulin (S. 1149—1150) aus Schweineschilddrüsen mit 10%iger Schwefelsäure oder Salzsäure entsteht ein phosphorfreies Jodothyrin von 14—14,5% Jodgehalt (Oswald, *H.* **27**, 44). — Einwirkung von kochendem Barytwasser: O., *B. Ph. P.* **3**, 395. Physiologische Wirkung: Wormser, *C.* **1897** II, 209.

16. *Conchiolin (*S. 1633—1634*). Durch Zersetzung mit Schwefelsäure entstehen Tyrosin, Leucin und Glykokoll (Wetzel, *H.* **29**, 386; *C.* **1899** II, 59).

16b. Gorgonin. *V.* Bildet die Substanz des Achsenskeletts von Gorgonia Cavolinii. Das getrocknete Material enthält, neben 7,09% Asche, 7,79% Jod. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, löst es sich auf, und aus der eingedampften Lösung scheiden sich Krystalle aus, die anscheinend mit dem Cornikrystallin (Hptw. Bd. IV, S. 1628, Z. 23 v. u.) identisch sind. Bei der Spaltung mit HCl entwickeln sich Joddämpfe, und es entstehen: Lysin (Spl. Bd. III, S. 665), Leucin (Spl. Bd. I, S. 661), Tyrosin (Spl. Bd. II, S. 928—929), Lysatin (?), Jodgorgosäure und NH_3 (Drechsel, *Z. B.* **33**, 90). Bei der Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure entstehen reichlich Arginin (Spl. Bd. III, S. 603), Lysin und Tyrosin, in geringer Menge Histidin (Spl. Bd. III, S. 689) und Leucin (Henze, *H.* **38**, 60). Durch Kochen mit Barytwasser wird in geringer Menge Jodgorgosäure (Spl. Bd. I, S. 660) gebildet (D.); diese ist keine Jodaminobuttersäure (H.); neben ihr entstehen Tyrosin und Glykokoll (Spl. Bd. I, S. 655) in grosser Menge (H.).

17a. Mucosalbumin. Wird aus Darm- oder Blasen-Schleimhaut gewonnen, indem man sie mit Chloroformwasser extrahirt, die filtrirte Lösung mit überschüssigem Chloroform versetzt und häufig stark schüttelt und den im Laufe von 3—4 Tagen abgesetzten Niederschlag mit Wasser wäscht (F. Krüger, *Z. B.* **41**, 346). — Zeigt die Biuretreaction (Hptw. Bd. I, S. 1307), die Xanthoproteïnreaction und die Millon'sche Reaction (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1587). Wird durch Pepsinsalzsäure vollständig verdaut. Zusammensetzung: 15,15—17,71% N, 52,42—55,70% C, 7,51—8,51% H, 0,18—1,45% P, 1,09—5,56% S, 0,30—0,66% Asche.

19. *Syntonin, Parapepton (*S. 1634*). Quantitative Verhältnisse von NH_3 und Hexonbasen bei der Säurespaltung: Hart, *H.* **33**, 355.

20. *Albumosen und Peptone (*S. 1634–1642*). Albumosen scheinen im Blute vorzukommen (Embden, Knoop, *B. Ph. P.* **3**, 120).

Peptone entstehen nach Bokorny (*Z. Ang.* **1899**, 1099) aus Eiweisskörper schon durch 2-stdg. Kochen mit verdünnten *Mineralsäuren*.

Ueber den quantitativen und zeitlichen Verlauf der *peptischen Eiweissspaltung* s. E. Zunz, *H.* **28**, 132; *B. Ph. P.* **2**, 435. Nach Zunz, sowie nach Pick (*B. Ph. P.* **2**, 481) zerfällt das Eiweissmolekül schon beim ersten Angriff der Pepsinsalzsäure in eine ganze Anzahl von Producten. In den gebildeten Spaltungsproducten sind die charakteristischen Gruppen des Eiweissmoleküls nicht gleichmässig vorhanden. Pick unterscheidet besonders die Protalbumose, die durch reichlichen Gehalt an aromatischen Gruppen (Tyrosin, Indol, Skatol) ausgezeichnet ist, die Glykoalbumose (Träger der Kohlenhydratgruppe) und die Thioalbumose (Träger der Cysteïngruppe).

Nach Siegfried (*H.* **38**, 259) wird das Eiweiss bei der Einwirkung von *Trypsin* (S. 1171) zum Theil unter Bildung von Aminosäuren und Basen leicht zersetzt; hierbei entstehen die Trypsinpeptone, welche die Tyrosingruppe nicht enthalten und der weiteren Aufspaltung durch Trypsin hartnäckig widerstehen (vgl. S. 1167 Antipeptone). Durch *Pepsin* (S. 1170–1171) entstehen höhermolekulare Peptone (Pepsinpeptone), die bei der tryptischen Verdauung unter Abspaltung von Basen und Aminosäuren (darunter des gesammten Tyrosins) in Trypsinpeptone übergehen. Sowohl die Pepsinpeptone wie die Trypsinpeptone geben bei der Hydrolyse Glutaminsäure.

Die wahren Peptone werden in neutraler Lösung von *Alkohol* nicht gefällt, während die Proteosen (= Albumosen) gefällt werden. Mit Hülfe von Alkohol lässt sich demgemäss die Trennung der Peptone von den Proteosen bewerkstelligen (Effront, *Bl.* [3] **21**, 676).

Ueber die Analyse des Handelspeptone: E., *Bl.* [3] **21**, 680.

Die wässerige Lösung der Albumosen und Peptone wird durch überschüssiges, in wenig Alkohol gelöstes *Bromjod* (JBr) völlig unter Bildung eines gelben Niederschlags von Bromjodalbumose bezw. Bromjodpepton ausgefällt (Mounsyrat, *C. r.* **136**, 1470). *Jodirung* von Albumosen und Peptonen: Liebrecht, *B.* **30**, 1824; Oswald, *B. Ph. P.* **3**, 401.

Darstellung von in Wasser leicht löslichen *Alkalisalzen* von Albumosen: Kalle & Co., D.R.P. 133587; *C.* **1902** II, 491. Albumosen geben mit *Arsensäure* feste wasserlösliche Salze (Knoll & Co., D.R.P. 135306, 135307, 135308, 135309; *C.* **1902** II, 1229, 1286).

1) ***Propepton, Hemialbumose*** (*S. 1635–1637*). [*V.* Im osteomalacischen Harne (Bence-Jones ....)]; vgl. dagegen: Magnus-Levy, *H.* **30**, 200).

2) ***Protalbumose*** (*S. 1637*). *Darst.*: Pick, *H.* **28**, 219. – Protalbumosen werden im Gegensatz zu Deuteroalbumosen (s. u.) durch Protamin bezw. Protaminsulfat gefällt (sehr empfindliche Reaction) (Kutscher, *H.* **23**, 116). Protalbumose giebt nicht die Reactionen von Millon, Molisch und Adamkiewicz und enthält den Schwefel nur in bleischwärzender Form. Giebt bei der Spaltung mit Säuren Tyrosin (Spl. Bd II, S. 928–929), aber kein Glykokoll (P., *H.* **28**, 219). Quantitative Verhältnisse von NH_3 und Hexonbasen bei der Säurespaltung: Hart, *H.* **33**, 355. Protalbumose wird durch Formaldehydwasser unlöslich gemacht (Lepierre, *C. r.* **128**, 741; *Bl.* [3] **21**, 729.

3) ***Deuteroalbumose*** (*S. 1637*). Bei der Spaltung durch siedende verdünnte Schwefelsäure wurden von dem Gesammtstickstoff erhalten: 5,3% als NH_3, 2,7% als Histidin (Spl. Bd. III, S. 689), 14,8% als Arginin (Spl. Bd. III, S. 603), 8,6% als Lysin (Spl. Bd. III, S. 665) (Haslam, *H.* **32**, 57). Verhalten gegen Formaldehyd: Lepierre, *C. r.* **128**, 741; *Bl.* [3] **21**, 729.

Ueber die Bestandtheile der sogenannten „Deuteroalbumose" s.: Pick, *B. Ph. P.* **2**, 481.

4) ***Heteroalbumose*** (*S. 1637–1638*). Maximales Salzsäurebindungsvermögen für 1 g: 414 mg HCl (Erb, *Z. B.* **41**, 324). „Salzsaure Heteroalbumose" wird durch phosphorwolframsaures Calcium vollständig, „freie Heteroalbumose" nicht gefällt (Cohnheim, Krieger, *Z. B.* **40**, 101). Ueber die Mengen, in welchen NH_3 und die Hexonbasen bei der Säurespaltung entstehen, vgl.: Haslam, *H.* **32**, 57; Hart, *H.* **33**, 355. Einwirkung von Formaldehyd: Schwarz, *H.* **31**, 469.

Ueber Darstellung und Verhalten einer Heteroalbumose vgl.: Pick, *H.* **28**, 219; Hart, *H.* **33**, 348.

6) ***Pepton*** (*S. 1638–1642*). Darstellung von albumosefreiem Pepton: Chem. Fabr. v. Heyden, D.R.P. 122167, *C.* **1901** II, 384.

*Analysen (*S. 1638*). Analyse von Pepton aus Gelatine: Paal, *B.* **31**, 956.

Pepton giebt bei Einwirkung von unterchloriger Säure, darauffolgender Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure und Destillation mit Wasserdampf einen flüchtigen krystallinischen

Körper, der als Chlorisatin angesprochen wird (GNEZDA, *C. r.* **133**, 517). Peptone verbinden sich mit Jod (LIEBRECHT, *B.* **30**, 1824). Einwirkung von Formaldehyd: LEPIERRE, *C. r.* **128**, 741; *Bl.* [3] **21**, 729.

*Abscheidung und Nachweis von Pepton (*S. 1639*). Nachweis im Harn: vgl. auch CERNY, *Fr.* **40**, 592; FREUND, *P. C. H.* **39**, 94.

*Peptone durch Pepsinverdauung (*S. 1640, Z. 1–10 v. o.*). ***Amphopepton** (*S. 1640*) ist nicht einheitlich (vgl. auch FRÄNKEL, LANGSTEIN, *M.* **22**, 335), enthält vielmehr die beiden Pepsinfibrinpeptone *α* und *β* (s. u.) (SIEGFRIED, MÜHLE, *B.* **33**, 3564; M., *C.* **1901** I, 1205; BORCKEL, *H.* **38**, 290.

Pepsinfibrinpeptone $C_{21}H_{34}O_9N_6$ und $C_{21}H_{36}O_{10}N_6$. *Darst.* Durch Fällen der mit $(NH_4)_2SO_4$ von Albumosen befreiten Lösung der Peptone, welche bei der peptischen Fibrinverdauung entstehen, mit Ferriammonsulfat, Zersetzung der Fe-Niederschläge und Fällen der in vacuo eingedampften Flüssigkeit mit Alkohol (MÜHLE, *C.* **1901** I, 1205). — Beide Peptone geben die Reactionen von MILLON, ADAMKIEWICZ, MOLISCH, sowie die Biuretprobe und Xanthoproteïnreaction, MILLON's Probe äusserst schwach. Phosphorwolframsäure giebt eine starke Fällung, Gerbsäure einen in Essigsäure löslichen Niederschlag, Pikrinsäure eine in heissem Wasser lösliche Fällung. Trypsinverdauung giebt unter Abspaltung von Tyrosin (Spl. Bd. II, S. 928—929) und Arginin (Spl. Bd. III, S. 603) Trypsinfibrinpepton *α* (S. 1168) (BORCKEL, *H.* **38**, 290). Bei der Zersetzung mit HCl entsteht Tyrosin und Lysin (Spl. Bd. III, S. 665) (Mü.).

a) Pepsinfibrinpepton *α* $C_{21}H_{34}O_9N_6$. $[\alpha]_D$: ca. $-36,36°$ (B.). — $Ba(C_{21}H_{33}O_9N_6)_2$. — $Zn(C_{21}H_{33}O_9N_6)_2$.

b) Pepsinfibrinpepton *β* $C_{21}H_{36}O_{10}N_6$. $[\alpha]_D$: $-20,17°$ bis $-26,85°$. Bei längerem Aufbewahren sowie Erhitzen geht die *β*-Verbindung unter H_2O-Verlust in die *α*-Form (s. o.) über (B.). — $Ba(C_{21}H_{35}O_{10}N_6)_2$. — $Zn(C_{21}H_{35}O_{10}N_6)_2$.

Pepsinleimpepton vgl.: SCHEERMESSER, *H.* **37**, 363.

*Peptone durch Pankreasverdauung (*S. 1640*). *Leimpepton (*S. 1640, Z. 16 bis 20 v. o.*). Leimpepton, welches durch Erhitzen einer Gelatinelösung auf 4 Atm. Druck hergestellt ist, scheidet sich krystallinisch ab, wenn man die Lösung in verdünntem Alkohol über Kalk eindunsten lässt (RUMPLER, *B.* **33**, 3474). Durch tryptische Verdauung von Gelatine erhielt SIEGFRIED ein Trypsinglutinpepton, das bei vollständiger Zersetzung mit Schwefelsaure Arginin (Spl. Bd. III, S. 603), Lysin (Spl. Bd. III, S. 665), Glykokoll (Spl. Bd. I, S. 655) und Glutaminsäure (Spl. Bd. I, S. 668—669) liefert, während bei gemässigter Einwirkung von verdünnter Salzsäure als Zwischenproduct das Glutokyrin (s. u.) isolirt werden kann (S., *H.* **35**, 187; *C.* **1903** I, 1144).

Trypsinglutinpepton *β* $C_{19}H_{30}O_9N_6$. *B.* Durch Trypsinverdauung von Gelatine (KRÜGER, *H.* **38**, 320); daneben entstehen ein oder mehrere andere Peptone. — $[\alpha]_D^{20}$: $-100,8°$. Giebt ein Zinksalz. Die Reactionen sind dieselben wie beim Trypsinfibrinpepton *β* (S. 1168). Das Molekulargewicht ist annähernd das Doppelte der angegebenen Formel.

Glutokyrin $C_{21}H_{39}O_8N_9$. *B.* Bei länger dauerndem (5- bis 12tägigem) Erwärmen von Trypsinglutinpepton (s. o.) oder von Gelatine (S. 1163—1164) mit 12,5%iger Salzsäure auf 38° (S., *C.* **1903** I, 1144). — *Darst.* Das Zersetzungsgemisch wird mit Phosphorwolframsäure gefällt, der Niederschlag mit Baryt zersetzt und das durch CO_2 vom Baryt befreite Filtrat eingedampft. Der Rückstand wird in's Chlorplatinat, dieses wieder in's Phosphorwolframat übergeführt und die aus dem letzteren erhaltene Lösung der freien Base mit Alkohol gefällt. — Starke Base. Giebt Biuretreaction (vgl. Hptw. Bd. I, S. 1307). Liefert bei der Hydrolyse durch 12–60-stdg. Kochen mit Salz- oder Schwefelsäure reichlich, und zwar in äquimolekularer Menge Arginin und Lysin, daneben Glutaminsäure und wahrscheinlich Glykokoll. — Sulfat $(C_{21}H_{39}O_8N_9)_2(H_2SO_4)_5$. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Reagirt sauer. — Phosphorwolframat. Drusen feiner Nadeln. — *β*-Naphtalinsulfonderivat $C_{21}H_{34}O_8N_9(C_{10}H_7SO_2)_5$. Amorph. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Methylalkohol und Chloroform, unlöslich in Benzol, Ligroin und CS_2.

1) ****Antipeptone, Trypsinfibrinpeptone*** (*S. 1640*). [Das nach BALKE dargestellte Antipepton ist ein .... Gemenge .... (KUTSCHER, ...]; *H.* **28**, 88; *B.* **33**, 3457; **34**, 504; vgl. dagegen SIEGFRIED, *H.* **27**, 335; *B.* **33**, 2851, 3564).

Darst. Man sättigt die Eiweissverdauungsflüssigkeit nach Neutralisation mit H_2SO_4 und nach Entfernung des Neutralisationsniederschlages bei gewöhnlicher Temperatur unter kräftigem Rühren mit $(NH_4)_2SO_4$, versetzt das Filtrat von dem Aussalzungsniederschlage mit einer Mischung von 3 Thln. conc. $(NH_4)_2SO_4$-Lösung + 1 Thl. conc. Schwefelsäure, entfernt den nun entstandenen Niederschlag, stumpft mit conc. ammoniakalischer $(NH_4)_2SO_4$-

Lösung ab und rührt in die Flüssigkeit eine mit $(NH_4)_2SO_4$ gesättigte Lösung von Eisenammonalaun ein. Hierdurch entsteht der Eisenniederschlag I, der mit conc. $(NH_4)_2SO_4$-Lösung gewaschen, mit conc. Ammoniaklösung bei 40° zerlegt und durch abermaligen Zusatz von Eisenammonalaun nach Beseitigung der letzten Albumosenreste umgefällt wird. Die durch neuerliche Zerlegung des umgefällten Niederschlags mit NH_3 erhaltene, im Vacuum eingeengte und in 12%iger Essigsäure aufgenommene Flüssigkeit liefert beim Eingiessen in Alkohol das Trypsinfibrinpepton β. In dem Filtrate von Eisenniederschlag I erzeugt man durch Einrühren von feingepulvertem Eisenammonalaun und Abstumpfen der sauren Reaction mit conc. Ammoniaklösung den Eisenniederschlag II, der bei ähnlicher Behandlung, wie sie für Eisenniederschlag I beschrieben wurde, Trypsinfibrinpepton α liefert (S., *B.* **33**, 2852; *H.* **35**, 164; vgl. Fr. Müller, *H.* **38**, 269).

Trypsinfibrinpepton α $C_{10}H_{17}O_5N_3$ (aus Witte-Pepton). Weisses Pulver. Leicht löslich in Wasser. Die Lösungen reagiren sauer. Zersetzt sich langsam beim Erhitzen auf 100°. Bildet beim Eindampfen der wässerigen Lösung Albumosen. $[\alpha]_D^{20}$: —24,5° (M., *H.* **38**, 265). Die Reactionen von Millon und Molisch sind negativ, Biuretprobe positiv. Bleiessig und Phosphorwolframsäure fällen in conc. Lösungen, Metaphosphorsäure und Ferrocyanwasserstoff fällen nicht. Hydrolyse mit 9 Thln. Schwefelsäure von 33⅓% ergiebt: Arginin (Spl. Bd. III, S. 603), Lysin (Spl. Bd. III. S. 665), Glutaminsäure (Spl. Bd. I, S. 668—669), vielleicht auch Serin und Asparaginsäure. Liefert bei der Spaltung mit HCl + $SnCl_2$ Lysatinin (Spl. Bd. III, S. 665), Lysin und wahrscheinlich Asparaginsäure (S.). — $Ba(C_{10}H_{16}O_5N_3)_2$. — $Zn(C_{10}H_{16}O_5N_3)_2$.

Trypsinfibrinpepton β $C_{11}H_{19}O_5N_3$ (aus Witte-Pepton). Aussehen, Löslichkeit und Reactionen wie beim Antipepton α (s. o.). $[\alpha]_D^{20}$: —32,4° (M., *H.* **38**, 265). Die Reactionen sind die gleichen wie bei der α-Verbindung. Bei Behandlung mit conc. Schwefelsäure werden 16,1% Stickstoff als NH_3 abgespalten. Liefert bei der Spaltung mit HCl + $SnCl_2$ Lysin und Glutaminsäure, mit Salzsäure Arginin (S.). — $Ba(C_{11}H_{18}O_5N_3)_2$. — $Zn(C_{11}H_{18}O_5N_3)_2$.

2) ***Proteïnochromogen, Tryptophan*** (*S. 1640—1641*). Zur Bezeichnung vgl.: Neumeister, *Z. B.* **26**, 329 Anm. Der Träger der „Tryptophanreaction" (*S. 1640, Z. 10—9 v. u.*) ist eine krystallinische Substanz $C_{11}H_{12}O_2N_2$, die mit einer verdünnten Glyoxylsäurelösung (Spl. Bd. I, S. 268—269) auf Zusatz von conc. Schwefelsäure eine Violettfärbung giebt und beim Erhitzen Indol (S. 156) und Skatol (S. 159) liefert [Hopkins, Cole, *Soc.* **82** (Abstracts I), 193; vgl. auch Kluo, *C.* **1901** II, 646]. Verhalten im Thierkörper: Ellinger. Gentzer, *B. Ph. P.* **4**, 171.

***Phosphorfleischsäure (Milchnucleon)** (*S. 1641*). *V.* In der Eselsmilch zu 0,12% (Schlossmann, *H.* **23**, 261).

*Producte der Umwandlung von Eiweissstoffen durch **Alkalien** (*S. 1641, Z. 15 v. u. bis S. 1642, Z. 14 v. o.*). **Alkalialbumose.** *B.* Durch Einwirkung von Alkali auf Eiweiss (Maas, *H.* **30**, 61). — *Darst.* Man digerirt je 40 g Eieralbumin (S. 1146) 3—4 Stunden mit 1 Liter Normalkalilauge auf dem kochenden Wasserbade, filtrirt, fällt in der Kälte mit Essigsäure und extrahirt den Niederschlag wiederholt mit 50—60%igem heissem Alkohol. Durch Erkalten der Auszüge, ferner durch Verdünnen mit Wasser erhält man die Alkalialbumose, die durch wiederholtes Lösen in kochendem Alkohol und Ausfällen mit Aceton gereinigt wird. — Weisses Pulver. Sehr wenig löslich in kaltem, leicht in kochendem Wasser, schwer in absolutem Alkohol. Leicht löslich in Alkali, durch Ansäuern wieder fällbar. Unlöslich in kalter und kochender NaCl-Lösung. Stark linksdrehend. Giebt stark die Biuretreaction (vgl. Hptw. Bd. I, S. 1307). Zusammensetzung: 53,7% C, 7,19% H, 13,62% N, 2,18% S.

Protalbinsäure. *Darst.* Man erwärmt Eieralbumin (S. 1146) mit verdünnter Natronlauge, filtrirt und fällt mit Essigsäure; die abgeschiedene Protalbinsäure wird abfiltrirt und durch Dialyse gegen Wasser gereinigt (Paal, *B.* **35**, 2197; D R P. 129031; *C.* **1902** I, 687). — Weisses grobkörniges Pulver, bis auf einen kleinen Rest löslich in 50—60%igem Methyl- und Aethyl-Alkohol, wässerigem Aceton und Essigsäure. Löslich in wässerigen ätzenden oder kohlensauren Alkalien. Wird aus alkalischer Lösung durch Essigsäure und verdünnte Mineralsäuren gefällt, von einem Ueberschuss der letzteren aber unter Salzbildung grösstentheils wieder gelöst. Zusammensetzung: 53,07—55,15% C, 7,10—7,73% H, 13,46—14,98% N, 1,35% S. Molekulargewicht: ca. 2000. Die wasserlöslichen Alkali- und Erdalkali-Salze sind durch Lösen der Säure in ätzenden Alkalien bezw. Erdalkalien und nachfolgende Dialyse, die Salze der Schwermetalle durch Umsetzen eines protalbinsauren Alkali- oder Erdalkali-Salzes mit einem Salz des betreffenden Schwermetalls zu gewinnen. Die Salze der Schwermetalle lösen sich in ätzenden und kohlensauren fixen Alkalien zu Lösungen, in welchen das Schwermetall durch die üblichen analytischen

Reagentien nicht nachweisbar ist, und welche bei der Dialyse an das Aussenwasser das Schwermetall nicht, wohl aber protalbinsaures Alkali abgeben; diese Lösungen sind als colloïdale Lösungen des Schwermetall-Hydroxyds bezw. Oxyds in protalbinsaurem Alkali aufzufassen (PAAL, *B.* **35**, 2206). Verwendung von Protalbinsäure zur Ueberführung von Indigo in den colloïdalen Zustand: MÖHLAU, ZIMMERMANN, *C.* **1903** I, 640. — NH_4-Salz. Löslich in Alkohol. — Natriumsalz. Weisses amorphes Pulver oder gelbe spröde Masse. — Kaliumsalz. Weisses amorphes Pulver. — Calciumsalz. Weisses amorphes Pulver. Löslich in Wasser. Wird bei vollständigem Eindampfen der wässerigen Lösung theilweise in eine nicht wasserlösliche gelatinöse Form übergeführt. — Baryumsalz. Weisse zerreibliche Masse. Das Natrium-, Kalium-, Calcium- und Baryum-Salz werden aus wässeriger Lösung durch Alkohol gefällt. — Zinksalz. Weisse käsige Flocken oder, nach dem Trocknen, weisse amorphe Substanz. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — Mercurisalz. Weisses, amorphes, am Licht sich grau färbendes Pulver. — Ferrisalz. Amorphes gelbbraunes Pulver. — Kupfersalz. Blaue amorphe Masse. — Silbersalz. Amorphes gelbliches Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Färbt sich am Licht grau.

Lysalbinsäure. *Darst.* Man erwärmt Eieralbumin (S. 1146) mit verdünnter Natronlauge, filtrirt, fällt mit H_2SO_4, entfernt die ausgefallte Protalbinsäure (s. o.) durch Filtriren, neutralisirt das Filtrat mit NaOH, dampft ein, versetzt mit H_2SO_4 und dialysirt gegen Wasser; man zersetzt nun das im Dialysator verbleibende Sulfat der Lysalbinsäure mit Barytwasser, filtrirt vom $BaSO_4$, engt das Filtrat ein und trägt in Alkohol ein, wobei die Lysalbinsäure in weissen käsigen Flocken ausfällt, die getrocknet werden (P., *B.* **35**, 2198; D.R.P. 129031; *C.* **1902** I, 687). — Weisses Pulver. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Bildet mit HCl ein Hydrochlorid. Kryoskopische Bestimmungen in wässeriger Lösung führen für die exsiccatortrockene Substanz zum Molekulargewicht 818 bezw. 838, für die im Vacuum bei 100° getrocknete zu den Zahlen 1171 bezw. 1187. Zusammensetzung: 50,55—51,28 % C, 6,66—6,97 % H, 15,11—15,72 % N, 0,67 % S. Verwendung von Lysalbinsäure zur Ueberführung von Indigo in den colloïdalen Zustand: M., Z., *C.* **1903** I, 640. — Natriumsalz. Spröde gelbliche Masse. Leicht löslich in Wasser. — Die Schwermetallsalze verhalten sich analog wie diejenigen der Protalbinsäure (P., *B.* **35**, 2206). — Ferrisalz. Hellrostfarbiges amorphes Pulver. — Silbersalz. Käsige gelbe Flocken bezw. nach dem Trocknen amorphes gelbes Pulver.

Caseoprotalbinsäure. *B.* Man hydrolysirt Caseïn (S. 1152) durch Erhitzen mit Natronlauge, laugt die beim Erkalten gelatinirte Masse mit kaltem Wasser aus und fällt mit einer verdünnten Säure. Zur Reinigung dialysirt man die wässerige Lösung des Natriumsalzes (KALLE & Co., D.R.P. 132322; *C.* **1902** II, 169). — Natriumsalz. Löslich in Wasser. Enthält ca. 5 % Natrium. Beim Erwärmen mit Silbernitrat oder Goldchlorid entsteht colloïdales Silber bezw. Gold.

Caseolysalbinsäure. *B.* Aus dem Caseïn durch Erhitzen mit Natronlauge. Wird aus dem Filtrat von der Caseoprotalbinsäure (s. o.) gewonnen (K. & Co., D.R.P. 132322; *C.* **1902** II, 169). — Natriumsalz. Löslich in Wasser. Enthält 13—16 % Natrium. Beim Erwärmen mit Silbernitrat entsteht colloïdales Silber.

Caseïd *s. S. 1154.*

Isocaseïn *s. S. 1154.*

21. Bos-Osteoplasmid $C_{18}H_{33}O_{15}N_5$. *B.* Beim Kochen entkalkter Rinderknochen mit verdünnter Schwefelsäure (ÉTARD, *C. r.* **132**, 1184). — Sehr hygroskopische mikroskopische Krystalle. Unlöslich in Methylalkohol, leicht löslich in Wasser. — $C_{18}H_{41}O_{20}N_5 \cdot Ba_2$. Die wässerige Lösung dieses Baryumsalzes wird durch CO_2 nicht gefällt. — Das Osteoplasmid ist wahrscheinlich ein stickstoffhaltiges Kohlehydrat.

22. Plasteïne, Labalbumosen. *B.* Die Plasteïne fallen bei der Einwirkung von Labferment (vgl. S. 1174) auf Albumosenlösungen aus (SAWJALOW, *C.* **1901** I, 1232; LAWROW, SALASKIN, *H.* **36**, 277). — Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Salzlösungen, löslich in schwachen Säuren und Alkalilösungen. Die Lösungen in NaCl- oder NH_4Cl-Lösung coaguliren beim Erwärmen. Zusammensetzung im Mittel: 54,9 % C, 7,3 % H, 14,7 % N, 1,3 % S.

Coagulosen. *B.* Entstehen als Niederschläge durch die Einwirkung von Papayotin (S. 1171) auf die Lösungen verschiedener Albumosen. Es scheint, dass die durch Lab fällbaren Albumosen (vgl. oben) nicht mit den durch Papayotin fällbaren identisch sind (KURAJEW, *B. Ph. P.* **2**, 411). — Die Coagulosen sind kohlenstoffreicher als die Plasteïne (s. o.).

23. Protamine *s. Hptw. Bd. III, S. 926—927 und Spl. Bd. III, S. 689.*

D. *Enzyme (S. 1642—1644).

Die Enzyme gehören zur Zeit, da sie nur ihren Wirkungen nach bekannt, als chemische Individuen aber nicht isolirt sind, streng genommen nicht in ein Handbuch, welches die Beschreibung der organischen Verbindungen zum Gegenstande hat. Da ihre Wirkung indessen vielfach für chemische Reactionen ausgenutzt wird, so empfiehlt sich eine Aufzählung der wichtigsten Enzyme. Ausführliche Beschreibung und Litteraturverzeichniss findet man in den unten citirten Specialwerken. Im Folgenden ist aus der älteren Litteratur nur das Wichtigste an der Hand von Oppenheimer's Schrift „Die Fermente" mitgetheilt, während für die neueren Angaben (seit 1899) die Originallitteratur zu Grunde gelegt ist.

Litteratur. J. Effront, Die Diastasen und ihre Rolle in der Praxis; deutsche Uebersetzung von M. Bücheler (Wien 1900). C. Oppenheimer, Die Fermente und ihre Wirkungen (Leipzig 1900; 2. Aufl. Leipzig 1903). E. Pozzi-Escot, Les diastases et leurs applications (Paris 1900). J. R. Green, Die Enzyme, ins Deutsche übersetzt von Windisch (Berlin 1901).

Nomenclatur. v. Lippmann (*B.* **36**, 331) schlägt vor, den Namen des Enzymes aus zwei Worten zusammenzusetzen, deren erstes das von dem Enzym angegriffene Substrat nennt, während das zweite auf die von dem Enzym als ausschliessliches oder wichtigstes Product erzeugte Substanz hinweist; z. B. wird als Amylo-Glykase das Enzym bezeichnet, das aus Stärke d-Glykose erzeugt.

Die Wirksamkeit der Enzyme erlischt, wenn ihre wässerigen Lösungen auf ca. 70° erhitzt werden. Das Optimum für die Enzymwirkung ist 35—45°. Das Sonnenlicht ist im allgemeinen nur von geringer Wirkung auf die Lösungen der Enzyme (Emmerling, *B.* **34**, 3811; vgl. auch Bach, Behrend, *B.* **36**, 1904). Während Säuren und Alkalien in starker Concentration alle Enzyme zerstören, erhöhen verdünnte Säuren im Allgemeinen die Wirkung der Enzyme. Verdünnte Alkalien wirken auf diejenigen der Trypsingruppe günstig, sonst meist schädlich. Formaldehyd macht alle Enzyme unwirksam.

Gegen Protoplasmagifte sind die Enzyme ziemlich unempfindlich. Hierdurch gewinnt man ein Mittel, bei den Versuchen über Enzyme die Thätigkeit von Mikroben (besonders der Fäulniss) auszuschalten, um die reine Enzymwirkung zu erkennen. Dazu dienen hauptsächlich Zusätze von Alkohol, Aether, ätherischen Oelen, Salicylsäure, Thymol, Chloroform, Toluol, Fluornatrium, Calomel, Sublimat und Natriumarsenid.

In gewissen Fällen wird die Wirkung der Enzyme durch die von ihnen erzeugten Spaltungsproducte beeinträchtigt. So erlahmt die Wirkung der Hefe auf Traubenzucker bei einer gewissen Concentration des erzeugten Alkohols. Die Essig- und Milchsäure-Gährung wird durch die entstehenden Säuren gehemmt. Eine hemmende Wirkung auf Enzyme besitzt auch das normale Blutserum; sie wird auf das Vorhandensein von normalen Antifermenten zurückgeführt.

Einwirkung der Enzyme auf einander: Wróblewski, Bednarski, Wojczynski, *B. Ph.* **1**, 289.

Charakteristisch für alle Enzyme ist ihre katalysirende Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd. Doch darf diese katalytische Wirkung nicht mit der fermentirenden Wirkung der Enzyme identificirt werden. Man kann z. B. die katalytische Wirksamkeit aufheben (durch Erwärmen, durch Zusatz von Blausäure u. s. w.), ohne die fermentirende Wirkung zu vernichten.

Fermentreaction und Wärmetönung: Herzog, *H.* **37**, 383.

Für viele Enzyme lässt sich die Umkehrbarkeit ihrer Wirkung nachweisen, vgl.: Hill, *Soc.* **83**, 597.

I. *Hydrolytisch wirkende Enzyme (S. 1642—1644).

1. *Eiweissspaltende Enzyme, proteolytische Enzyme (S. 1642—1644).

***Pepsin** (*S. 1642—1643*). *Darst.* Natürlicher Hundemagensaft wird dialysirt. Der sich hierbei abscheidende Niederschlag, sowie der aus dem Filtrate durch Halbsättigung mit Ammonsulfat erhältliche Niederschlag stellt das Pepsin dar. Reinigung durch Lösen der Niederschläge in Salzsäure oder Oxalsäure-Lösung und Dialyse der Flüssigkeiten (Pekelharing, *H.* **35**, 8). Zusammensetzung: 51,99 % C, 7,07 % H, 14,44 % N, 1,63 % S, 0,49 % Cl. $[\alpha]_D$: −50°(?) — Giebt beim Erhitzen der sauren Lösung einen Niederschlag (Gerinnungsproduct), der bei der Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure unter Anderem Purinbasen und eine Pentose liefert, der jedoch phosphorfrei und daher nicht als Nucleoproteïd zu betrachten ist (P.). Pepsin wird in wässeriger Lösung durch 1—2-stdg. Er-

wärmen auf 68° zerstört (Harlay, *C.* **1899** II, 528). Wirkung auf Säureamide, Säureimide, Diamide und Amidsäuren: Gonnermann, *C.* **1902** I, 909; **1903** I, 960. Durch langandauernde peptische Verdauung von Ovalbumin (S. 1146) entstehen Leucin, Tyrosin, Phenylalanin, Glutaminsäure, Asparaginsäure, Cystin, Lysin, Pentamethylendiamin, Oxyphenyläthylamin und ein polymeres stickstoffhaltiges Kohlehydrat (Langstein, *B. Ph. P.* **2**, 235). Beeinflussung der Pepsinwirkung durch verschiedene Säuren und Salze: Pfleiderer, *P. Ar.* **66**, 617. Zur Kenntniss der quantitativen Pepsinwirkung vgl.: Schütz, *H.* **30**, 1; F. Krüger, *Z. B.* **41**, 378, 467. Bestimmung von Pepsin im Magensaft: Mecnier, *C.* **1902** I, 227. Methode zur Bestimmung der Wirksamkeit des Pepsins: Effront, *Bl.* [3] **21**, 686. Bestimmung der Pepsinwirkung aus der Abnahme der Viscosität, welche Lösungen von coagulirbarem Eiweiss während der Verdauung erleiden: Spriggs, *H.* **35**, 465.

Verbindung von Pepsinsalzsäure mit Hämoglobin und Tannin: Stern, D.R.P. 132510; *C.* **1902** II, 170.

Pepsinsäure. *B.* Bei 5 Minuten langem Kochen des aus dem Pekelharing'schen Pepsin (S. 1170) durch Erhitzen in saurer Lösung erhaltenen Gerinnungsproductes mit 1%iger Kalilauge. Wird durch Ansäuern der Flüssigkeit (unter H_2S-Entwickelung) gefällt (P., *H.* **35**, 8). — Zusammensetzung: 50,79% C, 7,02% H, 14,44% N, 1,08% S. Giebt Biuret-, Xanthoproteïn-Reaction, die Reaction von Millon und Adamkiewicz (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1587 und Spl. Bd. IV, S. 1145). Enthält keinen bleischwärzenden Schwefel. Löst sich bei vorsichtigem Alkalizusatz mit saurer Reaction.

Ueber die Vorstufen („Profermente") der Magenfermente s.: Glässner, *B. Ph. P.* **1**, 1, 24.

Ueber antiproteolytische Fermente vgl.: Weinland, *Z. B.* **44**, 1, 45.

****Trypsin*** (*S. 1643—1644*). Ueber den Begriff des Trypsins vgl.: E. Salkowski, *H.* **35**, 545. — Versuche zur Darstellung eines im trockenen Zustande haltbaren reinen Trypsinpräparates: Mays, *H.* **38**, 428. — Trockenes Trypsin wird durch 3½-stdg. Erhitzen auf 100° in seiner Verdauungsfähigkeit nicht geschädigt (Harlay, *C.* **1899** II, 624). Wirkung des Trypsins auf Säureamide, Säureimide u. s. w.: Gonnermann, *C.* **1902** I, 909; **1903** I, 960; Gulewitsch, *H.* **27**, 540; Schwarzschild, *B. Ph. P.* **4**, 155. Einfluss der Hydroxylionen auf die tryptische Verdauung: Kanitz, *H.* **37**, 75. Einfluss von alkalischen Erden auf die tryptische Verdauung: Dietze, *C.* **1902** I, 328. Ueber die „antitryptische" Wirkung des Blutes vgl.: Glässner, *B. Ph. P.* **4**, 79.

Ueber „Milchtrypsin" (Galactase) s.: Babcock, Russell, *C.* **1900** I, 430, 508, 560; Freudenreich, *C.* **1900** I, 1137; Wender, *C.* **1903** I, 592.

Erepsin. *V.* In der Darmschleimhaut (Cohnheim, *H.* **33**, 451; **35**, 134) und im reinen Darmsaft (Salaskin, *H.* **35**, 419). — Spaltet Albumosen und Peptone bis zum Verschwinden der Biuretreaction, desgleichen Caseïn. Dagegen werden nicht angegriffen: Fibrin, Serumalbumin, Serumglobulin und Vitellin. Wirkt bei schwach alkalischer und neutraler Reaction, nicht aber bei saurer Reaction. Wird durch Kochen zerstört. Ueber die physiologische Bedeutung des Erepsins vgl. auch: Kutscher, Seemann, *H.* **35**, 442; Cohnheim, *H.* **36**, 13. Wirkung auf Toxine: Sieber, Schumow-Simonowski, *H.* **36**, 244.

Hefeendotrypsin, Hefetrypsin. Proteolytisches Enzym der Hefe (Hahn, Geret, *B.* **31**, 2335; *Z. B.* **40**, 117; vgl. Kutscher, *H.* **34**, 520). Wirkt am kräftigsten bei saurer, ist gehemmt bei alkalischer Reaction. Temperaturoptimum: 40—45°. Spaltet die Eiweissstoffe tiefgreifend unter Entstehung von Aminosäuren, Xanthinkörpern, Tryptophan u. s. w.; Albumosen treten während des Spaltungsprocesses nur vorübergehend in geringer Menge auf; echtes Pepton ist auch intermediär nicht nachzuweisen. Blausäure hebt die Wirkung nicht auf. Einwirkung auf einzelne Eiweisskörper: Schütz, *B. Ph. P.* **3**, 433.

Papayotin, Papaïn. *V.* In den Früchten, dem Milchsaft, dem Stamm und den Blättern des Melonenbaumes (Carica papaya) (Wittmack, Moncorvo, Wurtz u. A.). Wird in Lösung bei 82,5° zerstört (Harlay). Wirkt auf Eiweiss analog dem Trypsin ein (Emmerling, *B.* **35**, 695).

Ueber weitere proteolytische Fermente pflanzlicher Herkunft vgl. z. B.: Bourquelot, Hérissey, *C. r.* **127**, 666; Fernbach, Hubert, *C. r.* **130**, 1783; Windisch, Schellhorn, *C.* **1900** II, 489, 490, 491; Weis, *H.* **31**, 79; Butkewitsch, *H.* **32**, 1; Emmerling, Reiser, *B.* **35**, 701.

2. *Polysaccharidspaltende Enzyme (*S. 1644*).

****Invertin, Invertase, Sucrase*** (*S. 1644*). *V.* In den Zellen der Zuckerrübenwurzel nach durchgeführtem anaerobem Stoffwechselversuch (Stoklasa, Jelinek, Vitek,

B. Ph. P. **3**, 493). In den Weintrauben, den Blättern des Weinstocks, den Rosinen (Martinaud, *C. r.* **131**, 808). — Das nach {Barth, *B.* **11**, 476} dargestellte Präparat enthält Hefegummi (ein Mannosan); diese Verunreinigung dürfte auch den Präparaten anhaften, welche nach Osborne (*H.* **28**, 399) und Kölle (*H.* **29**, 428) dargestellt werden (Salkowski, *H.* **31**, 304; vgl. auch Wróblewski, *J. pr.* [2] **64**, 34). Darstellung von Rohinvertin aus Hefepresssaft: W., *J. pr.* [2] **64**, 25. Versuche zur Darstellung von kohlenhydratfreiem Invertin: W., *B.* **31**, 1134; Oshima, *H.* **36**, 45. — Invertin ist leichter löslich und schwerer fällbar als Diastase. Diffundirt durch Pergamentpapier und Hefezellwände. Lässt sich durch Ammonsulfat nicht aussalzen. Wird durch Essigsäure nicht gefällt (W.). Das Sonnenlicht ist fast ohne Einwirkung auf Invertinlösungen (Emmerling, *B.* **34**, 3812). Die invertirende Kraft wird durch Spuren von Essigsäure gehoben, durch 0,14 % Salzsäure und 0,1 % Natronlauge geschädigt. Verdünnung mit Wasser setzt die Wirkung herab, Alkohol verhindert sie. Grössere Mengen Neutralsalze und alkalische Phosphate schaden der Inversion, saure befördern sie (W.). Empfindlichkeit gegenüber Säuren, Alkalien, antiseptischen Substanzen u. s. w.: Bokorny, *Ch. Z.* **25**, 502. Verseifende Wirkung auf Säureimide, Diamide und Amidsäuren: Gonnermann, *C.* **1903** I, 960. Invertin greift von den Polysacchariden nur diejenigen und zwar unter Abspaltung von d-Fructose an, die 1 Mol. d-Fructose enthalten, das in der gleichen Weise wie in der Saccharose an 1 Mol. Glykose gebunden ist (Bourquelot, Hérissey, *C. r.* **135**, 401). Gesetz der Wirkung auf Rohrzucker: Henri, *C. r.* **133**, 891; *Ph. Ch.* **39**, 194. Geschwindigkeit der Einwirkung auf Rohrzucker: Brown, *Soc.* **81**, 373.

Maltase. Findet sich als Begleiter der Diastase (s. u.) im Malzextract, in der Hefe u. s. w. Litteratur vgl. bei Oppenheimer, Fermente, 2. Aufl., S. 247 ff. — Zur Darstellung vgl.: E. Fischer, *H.* **26**, 74; Hill, *Soc.* **73**, 635. — Zerlegt Maltose (Spl. Bd. I, S. 579) in 2 Mol. Glykose. Die Wirksamkeit der Lösungen nimmt im Sonnenlicht ab (Emmerling, *B.* **34**, 3812). Empfindlichkeit gegenüber Säuren, Alkalien, antiseptischen Substanzen u. s. w., Bokorny, *Ch. Z.* **25**, 502. Verseifende Wirkung auf Säureimide, Diamide und Amidsäuren: Gonnermann, *C.* **1903** I, 960. Nach Hill (*Soc.* **73**, 634) ist Maltase auch zu synthetischen Wirkungen befähigt; über die Natur der in conc. Glykoselösungen durch Maltase gebildeten Disaccharide vgl.: Emmerling, *B.* **34**, 600; Hill, *Soc.* **83**, 578. Auch die Bildung von Amygdalin (Spl. Bd. III, S. 430) aus Mandelsäurenitrilglykosid + Glykose kann durch Maltase bewirkt werden (E., *B.* **34**, 3810).

Carubinase, Seminase. Wurde von Effront (*C. r.* **125**, 116) in den Samen des Johannisbrotbaumes aufgefunden, kommt aber auch sonst im Pflanzenreich vielfach vor (Bourquelot, Hérissey, *C. r.* **130**, 42, 340). — Zur Darstellung fällt man den wässerigen Auszug der keimenden Samen durch die fünffache Menge Alkohol. — Wirkt am besten bei 45°, wird bei 80° zerstört. Zerlegt das Mannogalactan (Carubin, vgl. Spl. Bd. I, S. 589) der Samen in Mannose und Galactose.

Malzdiastase. Zusammenstellung der Litteratur vgl. bei Wróblewski, *H.* **24**, 173. Wurde von Payen und Persoz (*A. ch.* [2] **53**, 73) im Malz aufgefunden. Möglicherweise finden sich im Gerstenmalz mehrere amylolytische Enzyme; vgl. dazu: Seyffert, *C.* **1898** II, 73, 1224, 1291. — Versuche zur Darstellung möglichst reiner Präparate vgl.: W., *B.* **30**, 2289; **31**, 1127, 1130; Osborne, *B.* **31**, 254. — Durch Diastase wird Stärke in Maltose und Dextrin gespalten (vgl. Spl. Bd. I, S. 587—588). Zur Geschwindigkeit der Diastasewirkung vgl.: Brown, Glendinning, *Soc.* **81**, 388; Henri, Lois générales des diastases (Paris 1903), S. 113.

Taka-Diastase. *V.* In Aspergillus Oryzae. Wirkt sehr viel energischer auf Stärke als Malzdiastase. Litteratur vgl. bei Oppenheimer, Fermente, 2. Aufl., S. 223. — *Darst.*: Takamine, *P. C. H.* **39**, 527.

Ueber weitere diastatische Enzyme pflanzlicher Herkunft vgl. bei Oppenheimer, Fermente, 2. Aufl., S. 219 ff.

Ptyalin. Wurde von Leuchs 1831 im Mundspeichel aufgefunden und von Schwann näher untersucht. Es wirkt analog der Malzdiastase (s. o.) und zerlegt Stärke in Dextrin und Maltose. Litteratur vgl. bei Oppenheimer, Fermente, 2. Aufl., S. 225 ff. Möglicherweise ist Ptyalin identisch mit der Malzdiastase. Verseifende Wirkung des Ptyalins auf Säureimide, Diamide, Amidsäuren: Gonnermann, *C.* **1903** I, 960.

Ueber ***Pankreasdiastase, Leberdiastase*** (glykogenspaltendes Enzym) und andere diastatische Enzyme thierischer Herkunft vgl. bei Oppenheimer, Fermente, 2. Aufl., S. 229 ff.

Ueber Enzyme, welche Cellulose, Inulin, Pectinstoffe lösen (***Cellulasen, Cytasen, Inulase, Pectinase***) vgl. bei Oppenheimer, Fermente, 2. Aufl., S. 239 ff.

3. Glykosidspaltende Enzyme.

Emulsin. Wurde zuerst in den bitteren Mandeln aufgefunden, findet sich aber auch sonst vielfach im Pflanzenreich vor. Auch im Thierreich scheinen emulsinähnliche Fermente vorzukommen. Litteratur vgl. bei OPPENHEIMER, Fermente, 2. Aufl., S. 270 ff. — Zur Darstellung extrahirt man feingepulverte Mandeln mit Chloroformwasser, entfernt durch wenig Eisessig eiweissähnliche Beimengungen und fällt mit Alkohol. Man erhält so ein weisses, in Wasser lösliches Pulver. Es zeigt die Eiweissreactionen und ist linksdrehend. — Das Optimum der Wirkung liegt bei 45–50°; durch Erhitzen der Lösung auf ca. 70° wird das Enzym zerstört. Das Sonnenlicht ist ohne Einwirkung auf Emulsinlösungen (EMMERLING, *B.* **34**, 3813). Emulsin spaltet z. B. das Amygdalin (Spl. Bd. III, S. 430) in Glykose, Blausäure und Benzaldehyd, das Coniferin (Hptw. Bd. III, S. 577) in Glykose und Coniferylalkohol, das Glykovanillin (Hptw. Bd. III, S. 577–578) in Glykose und Vanillin, das Salicin (Spl. Bd. III, S. 449) in Glykose und Saligenin. Das Fettspaltungsvermögen des Emulsins ist gering (BRAUN, BEHRENDT, *B.* **36**, 1144, 1907; vgl. auch GÉRARD, *C. r.* **124**, 371) Verseifende Wirkung auf Säureamide, Säureimide, Diamide und Amidsäuren: GONNERMANN, *C.* **1902** I, 909; **1903** I, 960.

Gaultherase. Enzym, das in den Wurzeln von Spiraeaarten vorkommt, in Wasser löslich ist, Gaultherin (Hptw. Bd. III, S. 585) spaltet, dagegen Salicin und Amygdalin nicht spaltet (vgl.: BEIJERINCK, *C.* **1899** II, 259).

Ueber ***Isatase,*** das hydrolytische Ferment der Indigopflanze vgl.: OPPENHEIMER, Die Fermente, 2. Aufl., S. 281.

Myrosin. Wurde zuerst im schwarzen Senfsamen aufgefunden (BUSSY, *A.* **34**, 223), findet sich aber in den meisten Cruciferen, in einigen Resedaceen, Violaceen und Tropäolaceen. Litteratur vgl. bei OPPENHEIMER, Fermente, 2. Aufl., S. 277—281. — Es spaltet myronsaures Kalium (Spl. Bd. III, S. 444) in Glykose, $KHSO_4$ und Allylsenföl, Sinalbin (Spl. Bd. III, S. 451) in Glykose, Oxybenzylsenföl und eine complicirte Sulfonsäure. Auch Fette werden vom Myrosin ziemlich energisch gespalten; vgl.: BRAUN, BEHRENDT, *B.* **36**, 1908.

Rhamninase. *V.* In den Früchten von Rhamnus infectoria. — *Darst.* Durch Auslaugen dieser Früchte mit kaltem Wasser und Ausfällen der wässerigen Lösung mit Alkohol (vgl.: C. und G. TANRET, *Bl.* [3] **21**, 1073). — Sehr leicht löslich in Wasser. Hydrolysirt Xanthorhamnin, und zwar am besten bei 70°, wird bei 85° unwirksam.

4. Fettspaltende Enzyme, Lipasen, Steapsine.

Quantitative Bestimmung der Wirkung fettspaltender Enzyme: HANRIOT, CAMUS, *C. r.* **124**, 237.

1) ***Lipasen thierischer Herkunft.*** Ein fettspaltendes Enzym des thierischen Organismus wurde zuerst im Pankreas aufgefunden (EBERLE, BERNARD), später in Nieren, Leber, Blut, Magen u.s.w. Litteratur vgl. bei OPPENHEIMER, Fermente, 2. Aufl., S. 284 ff. — Die Lipase zerlegt die Fette in Fettsäuren und Glycerin. Auch Aethylbutyrat wird leicht zerlegt, und hierdurch kann die Lipase in Leber, Magen, Dünndarm leicht nachgewiesen werden (KASTLE, LOEVENHART, *Am.* **24**, 491). Von den Estern der zweibasischen Säuren werden die neutralen durch Lipase meist zerlegt, die sauren aber nicht verändert (K., *Am.* **27**, 481). Die Wirkung der Lipase ist reversibel; unter geeigneten Umständen kann aus Buttersäure und Alkohol mittels Lipase Aethylbutyrat regenerirt werden (K., L.).

2) ***Lipasen pflanzlicher Herkunft.*** Die Auffindung eines fettspaltenden Enzyms in keimenden Samen rührt von MÜNTZ her (1871). GREEN stellte aus keimenden Samen von Ricinus communis eine wirksame Enzymlösung her (1890). Ueber das Vorkommen von Lipasen in anderen Pflanzensamen, sowie in Mikroorganismen vgl. bei OPPENHEIMER, Fermente, 2. Aufl., S. 288 ff. — Die Wirkung des Ricinus-Enzyms (Ricin) erfolgt rasch bei Gegenwart von Säure. Die Spaltbarkeit der Fettsäureglyceride wächst mit dem Molekulargewicht der in ihnen enthaltenen Fettsäuren. Alkohol, Alkali, Formaldehyd, NaFl, $HgCl_2$ schädigen die Fermentwirkung (CONNSTEIN, HOYER, WARTENBERG, *B.* **35**, 3988). — Vielfach noch wirksamer als Ricinussamen ist der Samen von Abrus precatorius (Ferment: Abrin) (BRAUN, BEHRENDT, *B.* **36**, 1142, 1900). Es spaltet Fette in neutraler Lösung; die durch die Spaltung freiwerdende Säure wirkt nicht fördernd (BR., BE., *B.* **36**, 1143). — Die vegetabilischen Lipasen spalten die Phenolester, z. B. Salol, nur in geringem Maasse bezw. nahezu gar nicht (POZZI-ESCOT, *C. r.* **136**, 1146).

II. *Coagulirende Enzyme (S. 1642).

***Chymosin, Lab** (S. 1642). [illegible] Bd. III, S. [illegible]. [illegible] Kartoffeln [illegible] [illegible]. [illegible] [illegible] Bd. [illegible] S. 2 [illegible]. [illegible] [illegible] C. 1897 I, [illegible].

***Parachymosin** (S. 1643). [illegible] C. 1900 I, [illegible].

[illegible] — Antilab, Anti-Antilab und Pseudo-Antilab — s. [illegible], H. 36 [illegible], 37, 362.

Fibrinferment s. unter ***Fibrinogen***, Hptw. Bd. IV, S. [illegible] u. vgl. Bd. IV, S. [illegible].

Ueber ***coagulirende Enzyme pflanzlicher Herkunft*** vgl. bei Oppenheimer, Fermente, 2. Aufl., S. [illegible] ff.; vgl. auch [illegible], C. 1897 I, [illegible].

III. Oxydirend wirkende Enzyme, Oxydasen.

Die Fähigkeit des lebenden Organismus, Eiweissstoffe oxydativ abzubauen, wird auf das Vorhandensein oxydirend wirkender Enzyme, Oxydasen, zurückgeführt. Nachweisen kann man die oxydative Wirkung thierischer Materien, indem man den Organ-Brei oder Extract z. B. mit einer alkalischen Lösung von α-Naphtol und p-Phenylendiamin zusammenbringt; es bildet sich dann Naphtolblau (vgl. Spl. Bd. III, S. [illegible]). Zur quantitativen Bestimmung der oxydativen Enzymwirkung kann man z. B. die Ueberführung von Salicylaldehyd in Salicylsäure benutzen. Litteratur über Nachweis und Bestimmung der Oxydasenwirkung vgl. bei Oppenheimer, Fermente, 2. Aufl., S. [illegible].

Theorie der Oxydasenwirkung. Nach Bach, Chodat (B. 35, 1275, 2466, [illegible]; 36, [illegible], [illegible], 1756; Biochemisches Centralbl. 1903, 417, [illegible]) hat man drei Gruppen von Oxydationsfermenten zu unterscheiden: 1. *Oxygenasen*, eiweissartige Körper, welche den molekularen Sauerstoff unter Peroxydbildung aufnehmen; 2. *Peroxydasen*, welche das Oxydationsvermögen der an und für sich tragen Peroxyde erhöhen; 3. *Katalasen*, die Hydroperoxyd katalytisch unter Entwickelung von Sauerstoff zerlegen. Die sogenannten *Oxydasen* sind nach Bach, Chodat Gemenge von Oxygenasen und Peroxydasen, die beiden Antheile können von einander getrennt werden, wirken getrennt fast gar nicht, activiren sich aber gegenseitig.

Nach Bertrand (C. r. **124**, 1032, 1357) ist ein wesentlicher Theil der Oxydasenwirkung auf Mangangehalt zurückzuführen. Er betrachtet die Oxydase als eine salzartige Verbindung von Manganoxydul mit einem eiweissartigen Körper; das Manganoxydul wirkt als Sauerstoffüberträger, indem es sich abwechselnd zu MnO_2 oxydirt und seinen Sauerstoff wieder abgiebt.

1. Thierische Oxydasen. Im Thierkörper hat man Oxydasen z. B. der folgenden Arten beobachtet. Oxydasen, welche Salicylaldehyd zu Salicylsäure oxydiren (Aldehydasen); Oxydasen, welche Purinderivate in Harnsäure überführen. Oxydasen, welche Guajactinctur bläuen, aber Salicylaldehyd nicht oxydiren; eine Oxydase, welche Tyrosin (Spl. Bd. II, S. [illegible]) in Homogentisinsäure (Spl. Bd. II, S. 1080) überführt (thierische Tyrosinase). Näheres über die thierischen Oxydasen siehe bei Oppenheimer, Fermente, 2. Aufl., S. 348, 352 ff.

2. Pflanzliche Oxydasen. Näheres über pflanzliche Oxydasen s. bei Oppenheimer, Fermente, 2. Aufl., S. 364 ff.

Laccase. Findet sich im tonkinesischen Lackbaum, in vielen Phanerogamen, Pilzen (Bertrand, *A. ch.* [7] **12**, 115), in Kartoffeln und Kohl (Slowtzow, *H.* **21**, 228; Kastle, Shedd, *Am.* **26**, 526; K., Loevenhart, *Am.* **26**, 539). — Oxydirt mehrwerthige Phenole (Pyrogallol, Hydrochinon), jedoch nicht die metaständigen (Phloroglucin). Wirkt am besten bei schwach alkalischer Reaction. Wird weder durch schwache Säuren, noch durch peptische oder pankreatische Verdauung zerstört. Nach B. (C. r. **124**, 1032) ist die Laccase eine Verbindung von Manganoxydul mit einem Eiweisskörper; letzterer hat nach de Rey Pailhade (*Bl.* [3] **17**, 756) die Eigenschaften des Philothions (s. S. 1175).

Oenoxydase. Lösliches Ferment, welches das „Brechen" der Weine bewirkt. Hat die Eigenschaften der Laccase, bläut schnell Guajactinctur, oxydirt o-Diphenole schneller als p-Diphenole, diese schneller als m-Diphenole, wird von Natriumsalicylat und Natriumsulfophenolat nicht zerstört, von geringen Mengen SO_2 — desgleichen beim Erhitzen auf 70—75° — schnell zersetzt (Cazeneuve, C. r. **124**, 406, 781). Ueber die Zerstörung der Oenoxydase vgl.: Bouffard, C. r. **124**, 706.

Pflanzliche Tyrosinase. Findet sich im Rübensaft, in Dahlia, in Pilzen (Bertrand, *C. r.* **122**, 1215; **123**, 463; *Bl.* [3] **15**, 793). Oxydirt Tyrosin (Spl. Bd. II, S. 928—929) zu Homogentisinsäure (Spl. Bd. II, S. 1030). Wird durch Erwärmen auf 55° und durch Alkohol zerstört.

Ueber ***Schinoxydase,*** eine aus Schinus molle gewonnene, eisenhaltige Oxydase s.: Sarthou, *C.* **1900** II, 53, 640; **1901** I, 1381.

Enzym der Essiggährung. Aus Bieressig-Bacterien gewannen Buchner und Meisenheimer (*B.* **36**, 637) nach Tödtung mittels Acetons durch Zerreiben mit Sand ein Präparat, welches die Bildung von Essigsäure aus Alkohol beim Durchleiten von Luft bewirkt.

IV. Reducirend wirkende Enzyme, Reductasen und Hydrogenasen.

Als Reductasen sollen nach Pozzi-Escot (*Bl.* [3] **27**, 559) die Enzyme bezeichnet werden, welche reducirende Eigenschaften haben. Der Name „Hydrogenasen" soll auf solche Enzyme beschränkt bleiben, welche Wasserstoff auf Schwefel übertragen („Philothion", s. u.).

Eine Reductase ist von Pozzi-Escot (*Bl.* [3] **27**, 559) in dem japanischen Koji aufgefunden und als Jacquemase bezeichnet worden. Sie entwickelt aus H_2O_2 Sauerstoff, entfärbt Indigocarminlösung, hydrogenisirt aber nicht freien Schwefel.

Eine Hydrogenase — Katalase von Loew, Philothion von de Rey-Pailhade — gewinnt man nach Pozzi-Escot (*Bl* [3] **27**, 280, 346), indem man 100 g Bierhefe von 25 % Wassergehalt mit 100 ccm Alkohol von 60° B. behandelt, häufig umschüttelt und nach 36 Stunden filtrirt. Sie giebt die Wasserstoffsuperoxyd-Guajac Reaction nicht, zersetzt aber das H_2O_2 lebhaft unter Sauerstoff-Entwickelung. Das Maximum der Wirksamkeit liegt zwischen 30° und 40°. Bei 70° hat das Enzym seine Wirksamkeit völlig verloren. Salze mit saurer Reaction, vor allem $HgCl_2$ und $AgNO_3$, in zweiter Linie die Nitrate, ferner Chloroform und Säuren hemmen die Wirksamkeit, Alkalien dagegen verstärken sie. Reducirt Ferricyankalium in Gegenwart von $FeCl_3$. Führt Schwefel in Schwefelwasserstoff über, hydrogenisirt desgleichen Selen und Phosphor. Zerstört — wenn im Ueberschuss vorhanden — die Oxydasen (S. 1174) oder macht sie inactiv.

Ueber eine im Blute vorkommende Hydrogenase vgl.: Pozzi-Escot, *Bl.* [3] **27**, 459.

V. Enzyme, welche Kohlehydrate unter Spaltung der Kohlenstoffkette zerlegen.

I. Alkoholbildende Enzyme.

1) ***Alkoholisirendes Enzym der Hefe, Zymase.*** *Vgl. auch Spl. Bd. I, S. 561 bis 562: „Alkoholische Gährung ohne Hefezellen."* Litteratur: E. und H. Buchner, M. Hahn, Die Zymasegährung (München und Berlin 1903). — Dass der durch Hefe bewirkte Zerfall von d-Glykose in Alkohol und Kohlensäure durch ein in der Hefe vorkommendes Enzym (Zymase) verursacht ist, wurde von E. Buchner (*B.* **30**, 117) bewiesen, indem er durch Auspressen von Hefe bei 400—500 Atm. einen Presssaft herstellte, welcher die Gährfähigkeit der Hefe noch besitzt. *Die bis Mitte 1900 reichende Litteratur über Herstellung und Eigenschaften des Hefepresssaftes s. Spl. Bd. I, S. 561—562.*

Zur zellenfreien Gährung siehe ferner: Macfadyen, Morris, Rowland, *B.* **33**, 2764; Buchner, *B.* **33**, 3311; *C.* **1901** I, 1110. Auch aus getödteter Hefe lässt sich durch Pressen Zymase extrahiren (B., *B.* **33**, 3307).

Ueber Zymasebildung in der Hefe s.: B., Spitta, *B.* **35**, 1703. Künstliche Anreicherung der Hefe an Zymase: Albert, *B.* **32**, 2372. Concentration des Hefepresssaftes durch Ausfrieren: Ahrens, *Z. Ang.* **1900**, 484.

Der Hefepresssaft vermag noch bei 25-facher Verdünnung beträchtliche Gährung hervorzurufen (Meisenheimer, *H.* **37**, 518). Getrockneter Presssaft behält seine Gährkraft auch bei 12 Monate langem Lagern (B., Rapp, *B.* **34**, 1523). Wirkung von Salzzusätzen u. s. w. auf die Gährkraft: B., R., *B.* **34**, 1524; vgl. auch: Wróblewski, *J. pr.* [2] **64**, 7. Blutserum steigert die Gährkraft des Hefepresssaftes um 60—80 % (wahrscheinlich in Folge von Hemmung der proteolytischen Enzyme) (Harden, *B.* **36**, 715). Reactionsgeschwindigkeit der Spaltung von Traubenzucker und Fruchtzucker bei Gegenwart von „Zymin" (einem nach Albert, Buchner, Rapp (*B.* **35**, 2376) durch Tödten von Hefe mit Aceton gewonnenem, haltbarem Trockenpräparat): Herzog, *H.* **37**, 149, 249.

Bei der alkoholischen Gährung mit Presssaft entstehen Glycerin und Bernsteinsäure in viel geringeren Mengen, als bei der Gährung durch lebende Hefe (B., R.).

2) ***Zymaseähnliche Enzyme*** finden sich in den Blättern, Blüthen und Wurzeln von Zuckerrüben, Kartoffeln, Erbsen, in Organen von Thieren (Herz, Niere, Lunge, Leber) (STOKLASA, CZERNY, *B.* 36, 622; ST., JELINEK, VITEK, *B. Ph. P.* 3, 495). Sie zersetzen Zucker, namentlich d-Glykose, unter Bildung von Alkohol und CO_2 im gleichen Verhältnisse, wie sie bei der alkoholischen Gährung entstehen. Sie sind die Ursache der anaëroben Athmung der Pflanzen. Vgl. dagegen TAKAHASHI, *C.* **1902 II**, 1330.

2. Enzym der Milchsäuregährung. Aus Bacillus Delbrücki (LEICHMANN) gewannen BUCHNER und MEISENHEIMER (*B.* 36, 635; vgl. auch HERZOG, *H.* 37, 381) nach Tödtung mittels Acetons durch Zerreiben mit Wasser unter Zusatz von Quarzsand eine Lösung, die aus Rohrzucker Milchsäure (Spl. Bd. I, S. 221) erzeugt.

XIV. *Aromatische Phosphorverbindungen (*S. 1644—1683*).

I. *Phenylverbindungen (*S. 1645—1661*).

S. 1647, Z. 13 v. u. statt: „$C_6H_5.Cl_4$" lies: „$C_6H_5.PCl_4$".

***Phenylphosphinige Säure** $C_6H_7O_2P = C_6H_5.PHO.OH = C_6H_5.P(OH)_2$ (*S. 1649*).

Phenyldipiperidin-N-Phosphin $C_6H_5.P(NC_5H_{10})_2$ und **Derivate** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1682 und Spl. Bd. IV, S. 1185.*

Phenylditetrahydrochinolin-N-Phosphin $C_6H_5.P(NC_9H_{10})_2$, *sowie das zugehörige* **Jodmethylat** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1682.*

*S. 1650, Z. 5 v. u. statt: „Z. **29**" lies „G. **29**".*

Phenyltrianilphosphoniumhydroxyd $C_6H_5.P(NH.C_6H_5)_3.OH$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1661.*

Phenyldipiperidin-N-Phosphinoxyd *und das entsprechende* **Sulfid** $C_6H_5.PO(NC_5H_{10})_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1682.*

Phenylditetrahydrochinolin-N-Phosphinoxyd $C_6H_5.PO(NC_9H_{10})_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1682.*

Diäthylamid der Diphenylphosphinsäure $C_{16}H_{20}ONP = (C_6H_5)_2PO.N(C_2H_5)_2$. *B.* Bei Einwirkung von Natrium (10 g) auf eine Lösung des Diäthylaminoxychlorphosphins (10 g) (Spl. Bd. I, S. 604) und Brombenzols (16,5 g) in 100 ccm wasserfreiem Aether (MICHAELIS, SCHALL, *A.* **326**, 183). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 138°. Sehr leicht löslich in organischen Solventien, weniger löslich in Aether, etwas löslich in heissem Wasser. Conc. Salzsäure zersetzt zu Diäthylamin und Diphenylphosphinsäure.

***Triphenylphosphin** $C_{18}H_{15}P = (C_6H_5)_3P$ (*S. 1658—1659*). *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von Triphenylarsin (S. 1189—1190) mit Phosphor auf 300° (KRAFFT, NEUMANN, *B.* **34**, 569). — Vereinigt sich mit Monohalogenketonen zu Phosphoniumsalzen, aus denen durch Alkalien Phosphorketobetaïne $(C_6H_5)_3P{<}{}^{CH_2}_{O-}{>}C{<}{}^{R}_{OH}$ hervorgehen (s. u.) (MICHAELIS, KÖHLER, *B.* **32**, 1566).

S. 1659, Z. 18 v. u. statt: „$[(C_6H_5)_3P]_2O$" lies: „$(C_6H_5)_3PO$".

S. 1661, Z. 3 v. o. statt: „**Oxyäthyltriphenylphenylphosphoniumchlorid**" *lies:* „**Oxyäthyltriphenylphosphoniumchlorid**".

Triphenylmethylphosphorketobetaïn $C_{21}H_{21}O_2P = (C_6H_5)_3P{<}{}^{CH_2}_{O-}{>}C{<}{}^{CH_3}_{OH}$. *B.* Durch Einwirkung von Alkalien auf Triphenylacetonylphosphoniumsalze (s. u.) (M., Kö., *B.* **32**, 1569). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 201°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether, fast unlöslich in Wasser. Wird von Säuren zu Triphenylacetonylphosphoniumsalzen gelöst.

Triphenylacetonylphosphoniumchlorid $C_{21}H_{20}OClP = (C_6H_5)_3(CH_2.CO.CH_3)PCl$. *B.* Durch Erwärmen von Triphenylphosphin (s. o.) mit Monochloraceton (Spl. Bd. I, S. 502) (M., Kö., *B.* **32**, 1568). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 237° (unter Bräunung). Leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, etwas schwerer in heissem Benzol, unlöslich in Aether. Geht bei der Einwirkung von ätzenden oder kohlensauren Alkalien in Triphenylmethylphosphorketobetaïn (s. o.) über. — $(C_{21}H_{20}POCl)_2PtCl_4$. Fleischfarbige Blättchen (aus HCl-haltigem Alkohol). Schmelzp.: 198°. — **Entsprechendes Bromid** $C_{21}H_{20}OBrP$. Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 226°. —

Entsprechendes Pikrat $C_{21}H_{20}PO.O.C_6H_2(NO_2)_3$. Citronengelbe Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp.: 166°.

2. *Benzylverbindungen (*S. 1662–1666*).

***Oxybenzylunterphosphorige Säure** $C_7H_9O_3P = C_6H_5.CH(OH).PHO.OH$ (*S. 1663*). Liefert bei der Oxydation mittels Brom in warmer wässeriger Lösung Oxybenzylphosphinsäure (s. u.) (MARIE, *C. r.* **135**, 1118).

Oxysalicylunterphosphorige Säure $HO.C_6H_4.CH(OH).PHO.OH$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1673–1674.*

S. 1663, Z. 3 v. u. statt: „**Triphenylester**" *lies:* „**Diphenylester**".

***Oxybenzylphosphinsäure** $C_7H_9O_4P = C_6H_5.CH(OH).PO(OH)_2$ (*S. 1664*). *B.* Durch Oxydation von oxybenzylunterphosphoriger Säure (s. o.) mit Brom in warmer wässeriger Lösung (MARIE, *C. r.* **135**, 1118). Durch 20-stdg. Erhitzen von phosphoriger Säure mit überschüssigem Benzaldehyd auf 100–110° (M.). — Schmelzp.: 195° (MAQUENNE'scher Block); der von FOSSEK angegebene *Schmelzp.: 179° entspricht einem Zersetzungspunkt (Abspaltung von Benzaldehyd). Ist Phenolphtaleïn gegenüber zweisäurig. Wird selbst durch längeres Erhitzen auf 300° nur unvollständig gespalten unter Bildung eines gelben, in Wasser mit blauer Fluorescenz löslichen Harzes. — $Ag_2.C_7H_7O_4P$. Weisser Niederschlag.

Dimethylester $C_9H_{13}O_4P = C_6H_5.CH(OH).PO(O.CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz (s. o.) und CH_3J oder durch Einwirkung von Ag_2O auf die Säure in Gegenwart von überschüssigem CH_3J (M., *C. r.* **135**, 1119). — Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 99°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in CS_2 und Aether. Spaltet bei der Verseifung zunächst nur 1 Mol. Alkohol ab und zerfällt dann langsam in seine Componenten.

Benzoylverbindung der Oxybenzylphosphinsäure $C_{14}H_{13}O_5P = C_7H_8PO_4(C_7H_5O)$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 93°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Aceton, schwer löslich in kaltem Benzol. Ist Phenolphtaleïn gegenüber zweisäurig (M., *C. r.* **135**, 1120).

Die Artikel ***Dioxybenzylphosphinsäure** $C_{14}H_{15}O_4P$ (*S. 1664, Z. 16–21 v. o.*), ***Aethylester** (*S. 1664, Z. 22–24 v. o.*) *und* ***Diacetylderivat** (*S. 1664, Z. 25–26 v. o.*) *sind hier zu streichen, vgl. dagegen Hptw. Bd. IV, S. 1664, Z. 7 v. u. bis 1665, Z. 10 v. o.*

Dioxydisalicylunterphosphorige Säure $[HO.C_6H_4.CH(OH)]_2PO.OH$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1674.*

3. *Tolylverbindungen (*S. 1666–1674*).

S. 1666, Z. 1 v. u. statt: „1303" lies: „1313".

S. 1667, Z. 32 v. o. statt: „$C_7H_8PCl_2$" lies: „$C_7H_6PCl_2$".

p-Tolyldipiperidin-N-Phosphin $CH_3.C_6H_4.P(NC_5H_{10})_2$ *und* **Derivate** *siehe Hptw. Bd. IV, S. 1682.*

p-Tolylditetrahydrochinolin-N-Phosphin $CH_3.C_6H_4.P(NC_9H_{10})_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1683 und Berichtigung dazu im Spl. Bd. IV, S. 1185.*

S. 1668, Z. 29 v. u. streiche die Angabe: „sehr schwer löslich in Wasser".

p-Tolyltrianilphosphoniumhydroxyd *s. Hptw. Bd. IV, S. 1672.*

p-Tolylphosphinsäure-Bis-tetrahydrochinolid, p-Tolyl-Bis-tetrahydrochinolin-N-Phosphinoxyd $C_{25}H_{27}ON_2P = (CH_3.C_6H_4).PO(N{<}C_9H_{10})_2$. Nadeln. Schmelzp.: 181°. (MICHAELIS, FREUNDLICH, *B.* **31**, 1047).

S. 1670, Z. 23 v. u. statt: „Wasser von 30%" lies: „Alkohol von 30%".

Diäthyl-p-Tolyl-Methylphosphorketobetaïn $C_{14}H_{23}O_2P$ = $CH_3.C_6H_4.P(C_2H_5)_2.CH_2.C.CH_3$ (mit O und OH, ringförmig verbunden: $\widehat{O\ OH}$). Fest. Schmelzp.: 75°. Sehr hygroskopisch (M., *A.* **315**, 91). — **Chlorid** $C_{14}H_{22}OClP$. *B.* Aus Diäthyltolylphosphin (Hptw. Bd. IV, S. 1671) und Monochloraceton (Spl. Bd. I, S. 502) in ätherischer Lösung (MICHAELIS, *A.* **315**, 91). — Oelig. — $(C_{14}H_{22}OClP)_2PtCl_4$. Rothgelbe Krystalle. Schmelzp.: 178°. — **Pikrat** $C_{14}H_{22}OP.C_6H_2O_7N_3$. Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 127°.

p-Diacetontolylphosphinsäure $(CH_3)_2CH.CH(CO.CH_3).P(C_6H_4.CH_3)O.OH$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1674.*

Di-p-tolylchlorphosphin $C_{14}H_{14}ClP = (CH_3.C_6H_4)_2PCl$. *B.* Aus Tolylphosphindichlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1667) und Quecksilbertolyl (Hptw. Bd. IV, S. 1711) beim Erhitzen (MICHAELIS, *A.* **315**, 63). — Oelige Flüssigkeit, die im Kältegemisch nicht erstarrt. Siedep.: 345–350°.

Di-p-tolylphosphinsäure $C_{14}H_{15}O_2P = (CH_3.C_6H_4)_2PO.OH$. Farblose Nadeln (aus verdünntem Alkohol oder heissem Wasser). Schmelzp.: 135°. (M., *A.* **315**, 63).

Dinitrodi-p-tolylphosphinsäure $C_{14}H_{13}O_6N_2P = [CH_3.C_6H_3(NO_2)]_2PO.OH$. *B.* Beim Eintragen der Ditolylphosphinsäure (s. o.) in abgekühlte rauchende Salpetersäure (M., *A.* **315**, 63). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 194°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Verpufft bei höherer Temperatur.

Di-p-tolylsulfochlorphosphin $C_{14}H_{14}ClSP = (C_7H_7)_2PSCl$. *B.* Neben Tolylsulfochlorphosphin bei Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemisch von $PSCl_3$ und Toluol (M., *A.* **315**, 64). — Weisse Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 96°. Mässig leicht löslich in Aether, Eisessig und Benzol, leicht löslich in verdünntem Alkohol. Wird von Wasser nur beim Erhitzen im geschlossenen Rohre verändert; dabei entstehen (bei 180—190°) H_2S und Ditolylphosphinsäure (S. 1177).

Di-p-tolylphosphorsulfoxyd $C_{28}H_{28}OS_2P_2 = [(CH_3.C_6H_4)_2PS]_2O$. *B.* Aus Ditolylsulfochlorphosphin (s. o.) und Wasser bei 130—140° (M., *A.* **315**, 66). — Glänzende Kryställchen (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 165—166°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr wenig in Wasser, unlöslich in Natronlauge oder Ammoniak.

Di-p-tolylsulfophosphinsäure $C_{14}H_{15}OSP = (CH_3.C_6H_4)_2PS(OH)$. **Aethylester** $C_{16}H_{19}OSP = (C_7H_7)_2PS(OC_2H_5)$. *B.* Man erhitzt Ditolylsulfochlorphosphin (s. o.) mit der berechneten Menge Natriumalkoholat (aus Alkohol in ätherischer Lösung mit Natrium erhalten) einige Zeit im Wasserbade und verdunstet das Filtrat (M., *A.* **315**, 69). — Schmelzpunkt: 41—42°. Auch im Vacuum nicht unzersetzt destillirbar. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Phenylester $C_{20}H_{19}OSP = (C_7H_7)_2PS.O.C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 135° (M., *A.* **315**, 69).

Amid $C_{14}H_{16}NSP = (CH_3.C_6H_4)_2PS.NH_2$. *B.* Aus Ditolylsulfochlorphosphin (s. o.) und conc. wässerigem Ammoniak (für sich oder nach Zugabe von Alkohol) beim Erhitzen (12 Stunden) auf 160—170° (M., *A.* **315**, 67). — Krystalle. Schmelzp.: 139°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

Diäthylamid $C_{18}H_{24}NSP = (C_7H_7)_2PS.N(C_2H_5)_2$. Krystalle (aus Wasser). Schmelzpunkt: 177—178°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Benzol (M., *A.* **315**, 68).

Anilid $C_{20}H_{20}NSP = (CH_3.C_6H_4)_2PS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Ditolylsulfochlorphosphin (s. o.) und Anilin (Ueberschuss) bei 190° (M., *A.* **315**, 67). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°.

Piperidid $C_{19}H_{24}NSP = (C_7H_7)_2PS.NC_5H_{10}$. Nadeln. Schmelzp.: 134°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol (M., *A.* **315**, 68).

Phenylhydrazid $C_{20}H_{21}N_2SP = (C_7H_7)_2PS.NH.NH.C_6H_5$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 135,5° (M., *A.* **315**, 68).

Di-p-tolylmethylphosphin $C_{15}H_{17}P = (CH_3.C_6H_4)_2P.CH_3$. Farblose, gegen 345° siedende, unangenehm riechende Flüssigkeit (M., *A.* **315**, 89).

Di-p-tolylmethylphosphinoxyd $C_{15}H_{17}OP = (CH_3.C_6H_4)_2(CH_3)PO$. *B.* Beim Erhitzen des Tri-p-tolylmethylphosphoniumjodids (S. 1179) mit conc. Kalilauge oder beim Verdampfen der daraus mittels Ag_2O erhaltenen Lösung des Hydroxyds (M., *A.* **315**, 84). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 143°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, weniger in Aether, unlöslich in Ligroïn.

Tri-p-tolylphosphin $C_{21}H_{21}P = (CH_3.C_6H_4)_3P$. *B.* Man löst (100 *g*) p-Bromtoluol (Spl. Bd. II, S. 31—32) und (35—40 g) PCl_3 im vierfachen Volumen völlig wasserfreien Aethers, fügt (60 g) fein geschnittenes Natrium hinzu und erhitzt unter Rückfluss und Abhaltung von Feuchtigkeit 48 Stunden im Dampfbade; nach weiteren 6 Stunden filtrirt man den Aether ab, verdunstet ihn und krystallisirt den Rückstand aus heissem Alkohol um (Michaelis, *A.* **315**, 79). — Weisse Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 146°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, ziemlich leicht in heissem Alkohol und Aether, leicht in heissem Benzol und Eisessig. Schwach basisch. — $C_{21}H_{21}P.HgCl_2$. Weisser Niederschlag.

Tri-p-tolylphosphinoxyd $C_{21}H_{21}OP = (CH_3.C_6H_4)_3PO$. *B.* Man versetzt p-Tritolylphosphin (s. o.), das sich unter Wasser befindet, mit überschüssigem Brom, fügt dann Natronlauge im Ueberschusse hinzu und erwärmt unter fortwährendem Umrühren bis Entfärbung eintritt (M., *A.* **315**, 80). — Nadeln (aus Benzol), ½ Mol. Krystallwasser enthaltend. Schmelzp.: 145°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Trinitrotri-p-tolylphosphinoxyd $C_{21}H_{18}O_7N_3P = [CH_3.C_6H_3(NO_2)]_3.PO$. *B.* Beim Eintragen fein gepulverten Tritolylphosphins (10 Thle.) (s. o.) in ein Gemisch von (20 Thln.) rauchender Salpetersäure und (50 Thln.) conc. Schwefelsäure unter Vermeidung von Erwärmung (M., *A.* **315**, 81). — Hellgelbe Nadeln (aus heissem absolutem Alkohol). Schmelzp.: 153°. Unlöslich im Wasser, schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol und Benzol. Verpufft beim directen Erhitzen ziemlich heftig.

Triaminotri-p-tolylphosphinoxyd $C_{21}H_{24}ON_3P$ = $[CH_3.C_6H_3(NH_2)]_3PO$. *B.* Aus Trinitrotri-p-tolylphosphinoxyd (S. 1178) durch Reduction mit Zinn und Salzsäure (M., *A.* **315**, 81). — Weisse Nädelchen (aus kochendem Alkohol), 1 Mol. Alkohol enthaltend, das schon beim Liegen an der Luft allmählich entweicht. Schmelzp.: 235°.

Tri-p-tolylphosphinsulfid $C_{21}H_{21}SP$ = $(CH_3.C_6H_4)_3PS$. *B.* Aus Tritolylphosphin (S. 1178) und Schwefel in CS_2 beim Erwärmen (M., *A.* **315**, 82). — Weisse Krystallnadeln. Schmelzp.: 182°. Mässig löslich in heissem Alkohol und Aether, leicht löslich in Benzol und Chloroform.

Tri-p-tolylphosphinselenid $C_{21}H_{21}PSe$ = $(CH_3.C_6H_4)_3PSe$. *B.* Beim vorsichtigen Erhitzen eines innigen Gemisches von (3 Thln.) Tritolylphosphin (S. 1178) mit (1 Thl.) Selen (M., *A.* **315**, 83). — Weisse Nadeln (aus heissem Alkohol). Schmelzpunkt: 193°. Sehr wenig löslich in Aether, mässig leicht in heissem Alkohol, sehr leicht in CS_2 und Benzol.

Tri-p-tolylmethylphosphoniumchlorid $C_{22}H_{24}ClP$ = $(CH_3.C_6H_4)_3P(CH_3)Cl$. *B.* Aus dem Tri-p-tolylmethylphosphoniumjodid (s. u.) beim Kochen mit überschüssigem AgCl in wässeriger Lösung (M., *A.* **315**, 84). — Blätter (aus Alkohol), die 2 Mol. H_2O enthalten. Schmelzp.: 80°. — $(C_{22}H_{24}P)_2PtCl_6$. Gelbrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 245°.

Tri-p-tolylmethylphosphoniumjodid $C_{22}H_{24}JP$ = $(CH_3.C_6H_4)_3P(CH_3)J$. *B.* Beim Erwärmen von (10 Thln.) Tritolylphosphin (S. 1178) mit (5 Thln.) CH_3J im Dampfbade (M., *A.* **315**, 83). — Weisse Nadeln (aus Wasser), die 1 Mol. H_2O enthalten, bezw. Säulen (aus Alkohol), die mit 1 Mol. C_2H_5OH krystallisiren. Schmelzp.: 108°. Liefert beim Erhitzen mit conc. Kalilauge unter Abspaltung von Toluol Di-p-tolylmethylphosphinoxyd (S. 1178).

Tri-p-tolyläthylphosphoniumjodid $C_{23}H_{26}JP$ = $(CH_3.C_6H_4)_3P(C_2H_5)J$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Schmelzp.: 185° (M., *A.* **315**, 85).

Tri-p-tolyl-n-propylphosphoniumjodid $C_{24}H_{28}JP$ = $(CH_3.C_6H_4)_3P(C_3H_7)J$. Nadeln. Schmelzp.: 182° (M., *A.* **315**, 85).

Tri-p-tolylisopropylphosphoniumjodid $C_{24}H_{28}JP$ = $(CH_3.C_6H_4)_3P(C_3H_7)J$. Nadeln. Schmelzp.: 184° (M., *A.* **315**, 85).

Salzsaurer Tri-p-tolylphosphorbetaïnäthylester $C_{25}H_{28}O_2ClP$ = $(CH_3.C_6H_4)_3P(CH_2.CO_2.C_2H_5)Cl$. *B.* Aus Tri-p-tolylphosphin (S. 1178) und Monochloressigsäureester beim Erwärmen (nicht über 70°) im Wasserbade (M., *A.* **315**, 85). — Weisses krystallinisches Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Tri-p-tolylmethylphosphorketobetaïn $C_{24}H_{27}O_2P$ = $(CH_3.C_6H_4)_3P{<}{}^{CH_2}_{O}{>}C{<}{}^{CH_3}_{OH}$. *B.* Aus der alkoholischen Lösung des Chlorids (s. u.) durch Zusatz von Natronlauge oder Sodalösung (M., *A.* **315**, 88). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 107°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether. Liefert, als Chlorid mittels $KMnO_4$ in essigsaurer Lösung oxydirt, (neben CO_2) Essigsäure und Tritolylphosphin. — Chlorid, Tritolyl-acetonyl-phosphoniumchlorid $C_{24}H_{26}OClP$ = $(C_7H_7)_3P{<}{}^{Cl}_{CH_2.CO.CH_3}$. *B.* Aus molekularen Mengen Tritolylphosphin (S. 1178) und Monochloraceton beim Erhitzen (5 Stunden) im Einschmelzrohre auf 85° (M., *A.* **315**, 87). — Nadeln (aus Alkohol + etwas Aether). Schmelzp.: 245° (Bräunung). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Aether. — $(C_{24}H_{26}OClP)_2PtCl_4$. Rothgelbe Krystalle. Schmelzp.: 220° (Bräunung). Schwer löslich in Alkohol und Wasser. — $(C_{24}H_{26}OClP)AuCl_3$. Nädelchen. Schmelzp.: 164°. — Bromid $C_{24}H_{26}OBrP$ = $(C_7H_7)_3P{<}{}^{Br}_{CH_2.CO.CH_3}$. Schmelzp.: 210° (Bräunung). — Jodid $C_{24}H_{26}OJP$. Nädelchen. Schmelzp.: 189°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Nitrat $C_{24}H_{26}O_4NP$ = $(C_7H_7)_3P{<}{}^{O.NO_2}_{CH_2.CO.CH_3}$. Krystalle (aus verdünntem Alkohol).

Phenyl-p-Tolylchlorphosphin $C_{13}H_{12}ClP$ = $(CH_3.C_6H_4)(C_6H_5)PCl$. *B.* Aus Tolylphosphindichlorid (30 g) (Hptw. Bd. IV, S. 1667) und Quecksilberdiphenyl (35 g) (S. 1209) beim Erhitzen (1—2 Std.) im Paraffinbade auf 270° (MICHAELIS, *A.* **315**, 59). — Farblose, unangenehm riechende, ölige, bei starkem Abkühlen nicht erstarrende Flüssigkeit. Siedep.: etwa 340°.

Phenyl-p-Tolyltrichlorphosphin $C_{13}H_{12}Cl_3P$ = $(CH_3.C_6H_4)(C_6H_5)PCl_3$. Hellgelbe Krystallmasse (M., *A.* **315**, 59).

Phenyl-p-Tolylphosphinigsäureanilid $C_{19}H_{18}NP$ = $(CH_3.C_6H_4)(C_6H_5)P.NH.C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol. Phenyltolylchlorphosphin (s. o.) und 2 Mol. Anilin in Benzol beim Erwärmen (M., *A.* **315**, 61). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 124°. Löslich in Benzol, Alkohol und Chloroform, unlöslich in heissem und kaltem Wasser.

Phenyl-p-Tolylphosphinigsäure-p-Toluid $C_{20}H_{20}NP = (CH_3.C_6H_4)(C_6H_5)P.NH.C_6H_4.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 142° (M., *A.* **315**, 62).

Phenyl-p-Tolylphosphinsäure $C_{13}H_{13}O_2P = (CH_3.C_6H_4)(C_6H_5)PO.OH$. *B.* Aus Phenyltolyltrichlorphosphin (S. 1179) beim Erwärmen mit Wasser (M., *A.* **315**, 59). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol oder heissem Wasser). Schmelzp.: 116°.

Dinitro-Phenyl-p-Tolylphosphinsäure $C_{13}H_{11}O_6N_2P = [CH_3.C_6H_3(NO_2)](O_2N.C_6H_4)PO.OH$. *B.* Beim Eintragen von Phenyltolylphosphinsäure (s. o.) in abgekühlte rauchende Salpetersäure (M., *A.* **315**, 60). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 205°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Verpufft bei directem Erhitzen. — $Ag.C_{13}H_{10}O_6N_2P$. Weisser Niederschlag.

Phenyl-p-Tolyl-Aethylphosphin $C_{15}H_{17}P = (CH_3.C_6H_4)P(C_6H_5)(C_2H_5)$. *B.* Aus Phenyltolylchlorphosphin (S. 1179) und Zinkäthyl (M., *A.* **315**, 60). — Unangenehm riechendes Oel. Siedep.: 340°. Leicht löslich in conc., schwer in verdünnter Salzsäure. — $(C_{15}H_{17}P)_2H_2PtCl_6$. Nadelförmige Krystalle.

Phenyl-p-Tolyl-Aethyl-Methylphosphoniumjodid $C_{16}H_{20}JP = (CH_3.C_6H_4)P(C_6H_5)(C_2H_5)(CH_3)J$. *B.* Aus Phenyltolyläthylphosphin (s. o.) und CH_3J in ätherischer Lösung (M., *A.* **315**, 61). — Nädelchen. Schmelzp.: 188°. — **Entsprechendes Platindoppelchlorid** $(C_{16}H_{20}P)_2PtCl_6$. Nadeln.

Di-p-tolyl-chlorphenyl-phosphin $C_{20}H_{18}ClP = (CH_3.C_6H_4)_2P.C_6H_4Cl$. *B.* Aus p-Chlorphosphenylchlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1648) und p-Bromtoluol in ätherischer Lösung durch Einwirkung von Natrium (M., *A.* **315**, 93). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol.

Di-p-tolyl-chlorphenyl-phosphinoxyd $C_{20}H_{18}OClP = (CH_3.C_6H_4)_2PO.C_6H_4Cl$. Nadeln (aus Benzol + Ligroïn) vom Schmelzp.: 180°; krystallisirt aus verdünntem Alkohol mit $^1/_2$ Mol. H_2O. Sehr leicht löslich in Alkohol (M., *A.* **315**, 94).

Di-p-tolyl-chlorphenyl-phosphinsulfid $C_{20}H_{18}ClSP = (CH_3.C_6H_4)_2PS.C_6H_4Cl$. Weisse Krystalle. Schmelzp.: 149° (M., *A.* **315**, 95).

Di-p-tolyl-chlorphenyl-phosphinselenid $C_{20}H_{18}ClPSe = (CH_3.C_6H_4)_2PSe.C_6H_4Cl$. Nädelchen. Schmelzp.: 172° (M., *A.* **315**, 95).

Di-p-tolyl-chlorphenyl-methyl-phosphoniumchlorid $C_{21}H_{21}Cl_2P = (CH_3.C_6H_4)_2P(C_6H_4Cl)(CH_3)Cl$. Krystallisirt mit 4 Mol H_2O. Schmelzp.: 72° (M., *A.* **315**, 96). — **Platindoppelsalz.** Rothgelbe Kryställchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 235° (Zersetzung).

Di-p-tolyl-chlorphenyl-methyl-phosphoniumjodid $C_{21}H_{21}ClJP = (CH_3.C_6H_4)_2P(C_6H_4Cl)(CH_3)J$. Nadeln (aus Wasser), 1 Mol. H_2O enthaltend (M., *A.* **315**, 95). Schmelzpunkt: 135°. Schwer löslich in kaltem Wasser. Spaltet beim Erhitzen mit Kalilauge Chlorbenzol ab unter Bildung von Di-p-tolylmethylphosphinoxyd (S. 1178).

Di-p-tolyl-chlorphenyl-äthyl-phosphoniumjodid $C_{22}H_{23}ClJP = (CH_3.C_6H_4)_2P(C_6H_4Cl)(C_2H_5)J$. Nadeln (krystallwasserfrei). Schmelzp.: 176,5° (M., *A.* **315**, 96).

Benzyl-p-Tolylphosphinsäure $C_{14}H_{15}O_2P = (CH_3.C_6H_4)P(CH_2.C_6H_5)O.OH$. *B.* Aus dem Phenylester (s. u.) durch Verseifen (MICHAELIS, *A.* **315**, 70). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 145°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Phenylester $C_{20}H_{19}O_2P = (CH_3.C_6H_4)P(CH_2.C_6H_5)O.O.C_6H_5$. *B.* Man erhitzt (15 g) Tolyldiphenol-O-Phosphin $C_7H_7.P(O.C_6H_5)_2$ mit (6 g) reinem Benzylchlorid 5—6 Stunden im Einschmelzrohre auf 170° und schüttelt das entstandene ölige Phosphoniumchlorid mit kalter verdünnter Natronlauge (M., *A.* **315**, 70). — Weisse Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 120°. Löslich in Petroleumäther.

Di-p-tolyl-chlorphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid $C_{27}H_{25}Cl_2P = (CH_3.C_6H_4)_2P(C_6H_4Cl)(CH_2.C_6H_5)Cl$. Blättchen (aus Wasser), 2 Mol. H_2O enthaltend. Schmelzp.: 257° (M., *A.* **315**, 97).

S. 1673, Z. 11 v. o. statt: „$C_7H_6ClPO_3$" *lies:* „$C_7H_6ClPO_5$".
S. 1673, Z. 9 v. u. statt: „Diäthyltolylphosphinoxydbenzoësäure" *lies:* „Diäthylphosphinoxydbenzoësäure".

p-Tolylbenzophosphinsäure $C_{14}H_{13}O_4P = (C_7H_7)(HO_2C.C_6H_4)PO.OH$. *B.* Durch Oxydation von Di-p-tolylphosphinsäure (S. 1177) mittels $KMnO_4$-Lösung (MICHAELIS, *A.* **315**, 64). — Weisses Krystallpulver. Schmelzp.: über 300°.

Chlorphenyldibenzophosphinsäure $C_{20}H_{14}O_5ClP = (HO_2C.C_6H_4)_2PO.C_6H_4Cl$. *B.* Aus Di-p-tolyl-chlorphenyl-phosphinoxyd (s. o.) durch Oxydation mittels CrO_3 in Eisessiglösung (MICHAELIS, *A.* **315**, 97). — Weisse Blättchen. Schmelzbar erst bei hoher Temperatur. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in kaltem Wasser. — $Ag_2.C_{20}H_{12}O_5ClP$. Weisses Pulver.

p-Tribenzophosphinsäure $C_{21}H_{15}O_7P = (HO_2C.C_6H_4)_3PO$. *B.* Aus Tritolylphosphinoxyd (S. 1178) [bezw. dem Phosphin (S. 1178) selbst] durch Oxydation mittels CrO_3 in

Eisessiglösung bei 40—50° (MICHAELIS, *A.* **315**, 92). — Weisses, körnig krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 247°. Bei vorsichtigem Erhitzen unverändert sublimirend. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol, Aether und kaltem Wasser. — $Ag_2.C_{21}H_{19}O_7P$. Weisser Niederschlag.

4. *Derivate des Aethylbenzols (*S. 1674—1675*).

Dichloracetophenonphosphorige Säure $C_6H_5.CO.CCl_2.PO(OH)_2$ *s. Hptw. Bd. IV, S. 1676.*

Tetraphenylphosphorketobetaïn $C_{26}H_{23}O_2P = (C_6H_5)_3P{<}{}^{CH_2}_{O-}{>}C{<}{}^{C_6H_5}_{OH}$. *B.* Durch Einwirkung von Alkalien auf Triphenylphenacylphosphoniumsalze (s. u.) (MICHAELIS, KÖHLER, *B.* **32**, 1570). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 183—184°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Wird von Säuren zu Triphenylphenacylphosphoniumsalzen gelöst. — Chlorid, Triphenyl-phenacyl-phosphoniumchlorid $C_{26}H_{22}OClP = (C_6H_5)_3P(CH_2.CO.C_6H_5)Cl$. *B.* Aus dem Bromid durch AgCl (M., K., *B.* **32**, 1570). Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 254—255°. Löslich in Alkohol und heissem Wasser. — Bromid $C_{26}H_{22}OBrP$. *B.* Durch Erwärmen von Triphenylphosphin (S. 1176) mit 1[2]-Bromacetophenon (Spl. Bd. III, S. 92). Krystalle (aus viel Wasser). Schmelzp.: 273—274°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Wird von ätzenden oder kohlensauren Alkalien in Tetraphenylphosphorketobetaïn übergeführt. — Jodid $C_{26}H_{22}OJP$. Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 256—257°. Unlöslich in Wasser und Aether. — Nitrat $C_{26}H_{22}OP.NO_3$. Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 184—185°. Löslich in Alkohol, siedendem Benzol und heissem Wasser.

Diäthyl-p-tolyl-phenylphosphorketobetaïn $C_{19}H_{25}O_2P = {}^{(C_2H_5)_2}_{CH_3.C_6H_4}{>}P{<}{}^{CH_2}_{O-}{>}C{<}{}^{C_6H_5}_{OH}$. Oel (M., *A.* **315**, 92). — Chlorid $C_{19}H_{24}OClP$. *B.* Aus Diäthyl-p-tolylphosphin (Hptw. Bd. IV, S. 1671) und 1[2]-Chloracetophenon (Spl. Bd. III, S. 91—92) (M., *A.* **315**, 91). Oelig. — $(C_{19}H_{24}OClP)_2PtCl_4$. Röthlichgelbe Nadeln. Schmelzp.: 173°.

Tri-p-tolyl-Phenylphosphorketobetaïn $C_{29}H_{29}O_2P = (CH_3.C_6H_4)_3P{<}{}^{CH_2}_{O-}{>}C{<}{}^{C_6H_5}_{OH}$. *B.* Aus dem Chlorid (s. u.) in alkoholischer Lösung durch Fällen mit Natronlauge oder Sodalösung (M., *A.* **315**, 90). — Nadeln. Schmelzp.: 177°. Liefert bei der Oxydation seiner Salze mittels $KMnO_4$ in essigsaurer Lösung Kohlensäure, Benzoësäure und Tritolylphosphin (S. 1178). — Chlorid $C_{29}H_{28}OClP = (C_7H_7)_3P{<}{}^{Cl}_{CH_2.CO.C_6H_5}$. *B.* Beim Erhitzen (1 Std.) molekularer Mengen Tritolylphosphin und 1[2]-Chloracetophenon (Spl. Bd. III, S. 91—92) im Einschmelzrohr auf 88° (M., *A.* **315**, 90). Schmelzp.: 226°. — $(C_{29}H_{28}OClP)_2PtCl_4$. Gelbrothe Nadeln. Schmelzp.: 240°. — $(C_{29}H_{28}OClP)AuCl_3$. Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 156°. — Bromid $C_{29}H_{28}OBrP$. Schmelzp.: 248°. — Jodid $C_{29}H_{28}OJP$. Schmelzp.: 236°.

5. *Xylylverbindungen (*S. 1675—1677*).

Trixylylphosphin $C_{24}H_{27}P = [(CH_3)_2C_6H_3]_3P$. a) m-Xylylverbindung ($CH_3:CH_3:P$ = 1:3:4). *B.* Aus 20 g PCl_3 und 80,5 g 4-Brom-m-Xylol (Spl. Bd. II, S. 33), die im vierfachen Volumen wasserfreien Benzols gelöst sind, bei allmählicher Zugabe von 40 g fein zerschnittenen Natriums (MICHAELIS, *A.* **315**, 98). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 154°. Leicht löslich in Aether und Petroleumäther, schwer in kaltem Alkohol, löslich in conc. Salzsäure und Schwefelsäure. — $C_{24}H_{27}P.HgCl_2$. Weisser Niederschlag. Zersetzt sich bei 270°, ohne zu schmelzen.

b) p-Xylylverbindung ($CH_3:CH_3:P$ = 1:4:2). *B.* Aus PCl_3 und 2-Brom-p-Xylol (Hptw. Bd. II, S. 65) in Benzol bei Gegenwart von Natrium (M., *A.* **315**, 99). — Nädelchen. Schmelzp.: 155°. — $C_{24}H_{27}P.HgCl_2$. Schmelzp.: 256°.

Tri-p-xylylphosphinoxyd $C_{24}H_{27}OP = (C_8H_9)_3PO$. Schmelzp.: 173° (M., *A.* **315**, 100)

Trixylylphosphinsulfid $C_{24}H_{27}SP = (C_8H_9)_3PS$. a) m-Xylylverbindung ($CH_3:CH_3:P$ = 1:3:4). Prismen. Schmelzp.: 167° (M., *A.* **315**, 99).

b) p-Xylylverbindung ($CH_3:CH_3:P$ = 1:4:2). Schmelzp.: 170° (M., *A.* **315**, 100).

Trixylyl-methyl-phosphoniumjodid $C_{25}H_{30}JP = [C_6H_3(CH_3)_2]_3P(CH_3)J$. a) m-Xylylverbindung ($CH_3:CH_3:P$ = 1:3:4). Schmelzp.: 230,5° (M., *A.* **315**, 99).

b) p-Xylylverbindung ($CH_3:CH_3:P$ = 1:4:2). Schmelzp.: 169° (M., *A.* **315**, 100).

Tri-m-xylyl-äthyl-phosphoniumplatinchlorid $2[C_6H_3(CH_3)_2]_3P(C_2H_5)Cl + PtCl_4$. Schmelzp.: 252° (M., *A.* **315**, 99).

[illegible]-phosphoniumjodid $C_{[illegible]}H_{[illegible]}JP$ = [illegible] a) m-Xylylverbindung [illegible]. Schmelzp.: [illegible] (M., A. 315, [illegible]).

b) p-Xylylverbindung [illegible]. Schmelzp.: [illegible] (M., A. 315, 100).

o-Xylylen-Bistriäthylphosphoniumhydroxyd [illegible]. *B.* [illegible] Chloroform [illegible]. — [illegible] des Chlorids [illegible]. Bräunt sich bei [illegible], schmilzt [illegible] bei [illegible]. — [illegible] des Chlorids [illegible] 2AuCl₃ [illegible] Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp.: [illegible]. — Bromid [illegible]. Krystalle aus Alkohol + Aether. Schmelzp.: [illegible]. Leicht löslich in [illegible] und kaltem Wasser, [illegible] in Aether. — Jodid [illegible] + 2HJ. [illegible] Krystalle. Schmelzp.: 247° (unscharf).

6a. Derivate des p-Methyläthylbenzols.

Triphenyl-p-Tolylphosphorketotetain $C_{27}H_{23}O_2P = (C_6H_5)_3P{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{O\;-}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4.CH_3}{OH}$. *B.* Durch Einwirkung von ätzenden oder kohlensauren Alkalien auf Triphenyl-p-Toluacyl-Phosphoniumsalze (s. u.) (Michaelis, Köhler, *B.* **32**, 1572). — Nadeln. Schmelzp.: 181°. Wird von Säuren zu Triphenyl-p-Toluacylphosphoniumsalzen gelöst. — Chlorid, Triphenyl-p-Toluacyl-Phosphoniumchlorid $C_{27}H_{24}OClP = (C_6H_5)_3(CH_2.C_6H_4.CO.CH_3)PCl$. *B.* Durch Erwärmen von Triphenylphosphin S. 1176 mit Chlormethyl-p-Tolylketon (vgl. Bd. III, S. 116, 117; M., K., *B.* **32**, 1571). Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 231°. Wird von ätzenden und kohlensauren Alkalien in Triphenyl-p-Tolylphosphorketotetain umgewandelt. — $(C_{27}H_{24}OClP)_2PtCl_4$. Gelbrothe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Schmelzp.: 211° (unter Zersetzung). Unlöslich in Wasser. — Bromid $C_{27}H_{24}OBrP$. Krystalle. Schmelzp.: 261°. — Jodid $C_{27}H_{24}OJP$. Krystalle. Schmelzp.: 285°. — Nitrat $C_{27}H_{24}OP.NO_3$. Krystalle. Schmelzp.: 183—184°. Schwer löslich.

7. *Derivate des 1,2,4-Trimethylbenzols *(S. 1677—1679).*

S. 1678, Z. 9 v. o. statt „Dickflüssig" lies: „Schmelzp.: 59°".

Tripseudocumylphosphin $C_{27}H_{33}P = [C_6H_2(CH_3)_3]_3P$. *B.* Aus s-Brompseudocumol (Hptw. Bd. II, S. 67, Z. 18 v. o.) und PCl_3 in Aether mittels Natriums (Michaelis, *A.* **315**, 100). — Nadeln (aus Chloroform + Petroleumäther). Schmelzp.: 216—217°. Schwer löslich in Aether, leichter in Benzol, CS_2 und Chloroform.

Tripseudocumylphosphindibromid $C_{27}H_{33}Br_2P = (C_9H_{11})_3PBr_2$. Krystalle (aus Alkohol) (M., *A.* **315**, 101).

Tripseudocumylphosphinoxyd $C_{27}H_{33}OP = (C_9H_{11})_3PO$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 222° (M., *A.* **315**, 101).

Tripseudocumylphosphinsulfid $C_{27}H_{33}SP = (C_9H_{11})_3PS$. Hexaëder (aus Alkohol). Schmelzp.: 192° (M., *A.* **315**, 102).

Tripseudocumylmethylphosphoniumjodid $C_{28}H_{36}JP = (C_9H_{11})_3P(CH_3)J$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 291° (M., *A.* **315**, 102).

Phenylpseudocumylchlorphosphin $C_{15}H_{16}ClP = (CH_3)_3C_6H_2.P(C_6H_5)Cl$. Kp: 356°, Kp_{10}: 208° (Michaelis, *A.* **315**, 72).

Phenylpseudocumyltrichlorphosphin $C_{15}H_{16}Cl_3P = (CH_3)_3C_6H_2.P(C_6H_5)Cl_3$. Hellgelbe Krystalle (M., *A.* **315**, 73).

Phenylpseudocumylphosphinsäure $C_{15}H_{17}O_2P = (CH_3)_3C_6H_2.P(C_6H_5)O.OH$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 181° (M., *A.* **315**, 73). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether, schwer in heissem, fast unlöslich in kaltem Wasser. — Kobaltsalz. Enthält 1 Mol Krystallwasser. Schwer löslich in feuchtem Aether. — Kupfersalz. Enthält 1 Mol Krystallwasser. Leicht löslich in feuchtem Aether. — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2.C_{15}H_{17}O_2P$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 140,5°.

Phenylpseudocumyloxychlorphosphin $C_{15}H_{16}OClP = (CH_3)_3C_6H_2.P(C_6H_5)OCl$. Flüssig. Kp_{10}: 210—215° (M., *A.* **315**, 73).

Trinitro-Phenylpseudocumylphosphinsäure $C_{15}H_{14}O_8N_3P = [(CH_3)_3C_6(NO_2)_2].P(C_6H_4.NO_2)O.OH$. Gelbe Prismen. Schmelzp.: 197—198° (M., *A.* **315**, 74). Nicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether.

Aethyl-phenyl-pseudocumylphosphin $C_{17}H_{21}P = (CH_3)_3C_6H_2.P(C_2H_5)(C_6H_5)$. Flüssig. Kp: 352°. Kp_{10}: 225—230° (M., *A.* **315**, 74). — $C_{17}H_{21}P.HgCl_2$. Farblose Krystalle (aus Eisessig). — $(C_{17}H_{21}P)_2.H_2PtCl_6$. Rothgelbe Prismen.

Methyl-äthyl-phenylpseudocumylphosphoniumjodid $C_{18}H_{24}JP = (CH_3)_3C_6H_2.P(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)J$. Dickes, schwach gelb gefärbtes, zähes Oel (M., *A.* **315**, 75). — Chlorplatindoppelsalz. Krystalle. Schmelzp.: 186°.

8. *Derivate des 1,3,5-Trimethylbenzols (*S. 1679—1680*).

Trimesitylphosphin $C_{27}H_{33}P = [C_6H_2(CH_3)_3]_3P$. *B.* Aus (30 g) Brommesitylen (Spl. Bd. II, S. 33), (7 g) Phosphortrichlorid und (15—20 g) fein zerschnittenem Natrium in Benzol beim Erhitzen (8 Tage) bis zum Sieden des Lösungsmittels (MICHAELIS, *A.* **315**, 102). — Weisses krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 205—206°. — $C_{27}H_{33}P.HgCl_2$. Weisser Niederschlag.

Trimesitylmethylphosphoniumjodid $C_{28}H_{36}JP = (C_9H_{11})_3P(CH_3)J$. Gelbes krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 269°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser (M., *A.* **315**, 103).

10a. Derivate des Biphenyls.

Biphenylchlorphosphin, Biphenylylchlorphosphin $C_{12}H_9Cl_2P = C_6H_5.C_6H_4.PCl_2$. *B.* Aus (60 g) reinem trockenen Diphenyl (Spl. Bd. II, S. 108) beim Erhitzen (36 Std.) mit (50 g) PCl_3 und (5 g) reinem sublimirten $AlCl_3$ (MICHAELIS, *A.* **315**, 51). — Schwach gelb gefärbte, dickölige, unter 0° krystallinisch erstarrende Flüssigkeit. Schmelzp.: ca. 5°. Kp_{10}: Zwischen 200 und 220°. D^{14}: 1,3098.

Biphenylylphosphinige Säure $C_{12}H_{11}O_2P = C_6H_5.C_6H_4.P(OH)_2$. *B.* Aus Biphenylylchlorphosphin (s. o.) durch Zersetzung mit Wasser (M., *A.* **315**, 54). — Weisses mikrokrystallinisches Pulver. Schwer löslich in Alkohol.

10b. Derivate des Diphenylmethans.

Diphenylmethanphosphin $C_{13}H_{13}P = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.PH_2$. *B.* Durch trockene Destillation der diphenylmethanphosphinigen Säure (s. u.) (MICHAELIS, *A.* **315**, 46). — Schmelzp.: 46°. Kp_{30}: 184°. Hydrojodid. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 134°. Wird durch Wasser zersetzt.

Diphenylmethanchlorphosphin $C_{13}H_{11}Cl_2P = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.PCl_2$. *B.* Aus Diphenylmethan (40 g) (Spl. Bd. II, S. 109) und PCl_3 (65 g) bei Gegenwart von sublimirtem $AlCl_3$ (5 g) (M., *A.* **315**, 43). — Farblose, dickliche, bei —18° noch nicht erstarrende Flüssigkeit. Kp_{30}: 221°. D^{17}: 1,182. — Liefert mit Chlor ein bei 80° schmelzendes Tetrachlorphosphin.

Diphenylmethanphosphinige Säure $C_{13}H_{13}O_2P = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.P(OH)_2$. *B.* Aus Diphenylmethanchlorphosphin (s. o.) durch Zersetzung mit Wasser (M., *A.* **315**, 44). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 84°. Sehr wenig löslich, selbst in heissem Wasser. — Natriumsalz. Weisser Niederschlag. Fällt aus der alkoholischen Lösung der Säure auf Zusatz überschüssiger Natronlauge. — Baryumsalz. Enthält 3 Mol. Krystallwasser. — Phenylhydrazinsalz. Schmelzp.: 171°.

Diphenylmethanphosphinsäure $C_{13}H_{13}O_3P = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.PO(OH)_2$. *B.* Aus Diphenylmethantetrachlorphosphin (vgl. oben) durch Zersetzung mit Wasser (M., *A.* **315**, 45). — Nadeln. Schmelzp.: 196°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Diphenylmethan (Spl. Bd. II, S. 109) und Metaphosphorsäure. Liefert bei der Oxydation Benzophenonphosphinsäure (s. u.). — $Ba(C_{13}H_{12}O_3P)_2 + H_2O$. — Kobaltsalz. Enthält 4 Mol. Krystallwasser. — Phenylhydrazinsalz. Schmelzp.: 187°.

Diphenylmethanoxychlorphosphin $C_{13}H_{11}OCl_2P = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.POCl_2$. Flüssig. Kp_{30}: 261°. D: 1,207 (M., *A.* **315**, 44).

Phosphinodiphenylmethan $C_{13}H_{11}O_2P = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.PO_2$. *B.* Aus Diphenylmethanphosphinsäure (s. o.) und Diphenylmethanoxychlorphosphin (s. o.) (M., *A.* **315**, 45). — Schneeweisses Krystallpulver (aus heissem Benzol oder Chloroform). Schmelzpunkt: 169°. Nimmt nur sehr langsam Wasser auf unter Bildung von Diphenylmethanphosphinsäure.

Diphenyldichlormethanoxychlorphosphin $C_{13}H_9OCl_4P = C_6H_5.CCl_2.C_6H_4.POCl_2$. *B.* Aus Benzophenonphosphinsäure (s. u.) und PCl_5 bei gewöhnlicher Temperatur (M., *A.* **315**, 49). — Weisse Krystallmasse. Schmelzp.: 64°. Kp_{15}: 258°. Leicht löslich in Aether. Zersetzt sich an der Luft oder mit kaltem Wasser allmählich zu Benzophenonphosphinsäure und HCl.

Benzophenonphosphinsäure $C_{13}H_{11}O_4P = C_6H_5.CO.C_6H_4.PO(OH)_2$. *B.* Aus Diphenylmethanphosphinsäure (s. o.) durch Oxydation mittels $KMnO_4$ (M., *A.* **315**, 46). — Weisse Blättchen. Schmelzp.: 204°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, fast

unlöslich in Wasser. Zerfällt beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Benzophenon und Metaphosphorsäure. — $Ag_2.C_{13}H_9O_4P$. Weisser käsiger Niederschlag.

Oxim des Benzophenonphosphinsäureäthylesters $C_{17}H_{20}O_4NP = C_6H_5.C(:NOH).C_6H_4.PO(O.C_2H_5)_2$. Farblose Krystalle (aus heissem absoluten Alkohol) (M., *A.* **315**, 48).

Benzophenonphosphinsäurephenylhydrazon $C_{19}H_{17}O_3N_2P = C_6H_5.C(:N.NH.C_6H_5).C_6H_4.PO(OH)_2$. *B.* Aus Benzophenonphosphinsäure (S. 1183—1184) und essigsaurem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung (M., *A.* **315**, 47). — Weisse Blättchen (aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 124°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und heissem Wasser.

10c. Derivate des Bibenzyls.

Bibenzylphosphin $C_{14}H_{15}P = C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_4.PH_2$. Schmelzp.: 75°. Kp_{45}: 190° (MICHAELIS, *A.* **315**, 51).

Bibenzylchlorphosphin $C_{14}H_{13}Cl_2P = C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_4.PCl_2$. *B.* Aus Bibenzyl (Spl. Bd. II, S. 112) und PCl_3 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (M., *A.* **315**, 49). — Schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die bei starkem Abkühlen erstarrt und dann bei 2° schmilzt. Kp_{64}: 250°. — Giebt ein bei 65° schmelzendes Tetrachlorid.

Bibenzylphosphinige Säure $C_{14}H_{15}O_2P = C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_4.P(OH)_2$. Blättchen (aus heissem verdünnten Alkohol). Schmelzp.: 156—157° (M., *A.* **315**, 50). Schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol.

Bibenzylphosphinsäure $C_{14}H_{15}O_3P = C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_4.PO(OH)_2$. *B.* Aus Bibenzyloxychlorphosphin (s. u.) durch Zersetzung mit Wasser oder aus bibenzylphosphiniger Säure (s. o.) durch Oxydation mittels $KMnO_4$ (M., *A.* **315**, 51). — Blättchen. Schmelzp.: 256°. Zerfällt beim Erhitzen in Bibenzyl (Spl. Bd. II, S. 112) und Metaphosphorsäure, bei der Oxydation in Benzoësäure und p-Benzophosphinsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1672).

Bibenzyloxychlorphosphin $C_{14}H_{13}OCl_2P = C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_4.POCl_2$. Schmelzpunkt: 75° (M., *A.* **315**, 50).

10d. Derivate des Dibenzylmethans.

Dibenzylmethanphosphinsäure $C_{15}H_{17}O_3P = (C_6H_5.CH_2)_2CH.PO(OH)_2$. *B.* Aus Dibenzylketon (Spl. Bd. III, S. 170), Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor bei 6-stdg. Erhitzen auf 180° (MICHAELIS, FLEMMING, *B.* **34**, 1292; vgl. GRÄBE, *B.* **7**, 1627). — Dicke Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser. Liefert bei der trockenen Destillation Dibenzylmethan (Hptw. Bd. II, S. 288) neben wenig Toluol. Beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohre wird keine Phosphorsäure abgespalten. — $Ag_2.C_{15}H_{15}O_3P$. Weisser Niederschlag. — **Anilinsalz** $C_6H_7N.C_{15}H_{17}O_3P$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 126°. — **Phenylhydrazinsalz** $C_6H_8N_2.C_{15}H_{17}O_3P$. Nadeln. Schmelzp.: 148—149°.

Diäthylester $C_{19}H_{25}O_3P = (C_6H_5.CH_2)_2CH.PO(OC_2H_5)_2$. *B.* Beim Auflösen des Dibenzylmethanoxychlorphosphins (s. u.) in absolutem Alkohol oder durch Umsetzung desselben mit Natriumäthylat (M., FL., *B.* **34**, 1296). — Dicke Flüssigkeit. Kp_{30}: 240°.

Diphenylester $C_{27}H_{25}O_3P = (C_6H_5.CH_2)_2CH.PO(OC_6H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen des Dibenzylmethanoxychlorphosphins (s. u.) mit Phenol auf 120° (M., FL., *B.* **34**, 1296). — Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 120°.

Chlorid, Dibenzylmethanoxychlorphosphin $C_{15}H_{15}OPCl_2 = (C_6H_5.CH_2)_2CH.POCl_2$. *B.* Aus Dibenzylmethanphosphinsäure (s. o.) und Phosphorpentachlorid beim Erhitzen (M., FL., *B.* **34**, 1294). — Farblose dickliche Flüssigkeit. Kp_{10}: 228°. D^{15}: 1,036.

Anhydrid, Phosphino-Dibenzyl-Methan $C_{15}H_{15}O_2P = (C_6H_5.CH_2)_2CH.PO_2$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen der Säure (s. o.) und des Oxychlorphosphins (s. o.) in Benzol (M., FL., *B.* **34**, 1295). — Tafelförmige Krystalle. Schmelzp.: 151°.

Monamid $C_{15}H_{18}O_2NP = (C_6H_5.CH_2)_2CH.PO(OH)(NH_2)$. *B.* Aus dem Chlorid (s. o.) mit conc. Ammoniakflüssigkeit (M., FL., *B.* **34**, 1295). — Blättchen. Sintert bei 230°. Schmelzp.: 244°.

Dianilid $C_{27}H_{27}ON_2P = (C_6H_5.CH_2)_2CH.PO(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Chlorids (s. o.) mit Anilin (M., FL., *B.* **34**, 1295). — Nadeln. Schmelzp.: 196°. Leicht löslich in Alkohol, heissem Benzol und Chloroform.

Bisphenylhydrazid $C_{27}H_{29}ON_4P = (C_6H_5.CH_2)_2CH.PO(NH.NH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem Chlorid (s. o.) und Phenylhydrazin in ätherischer Lösung (M., FL., *B.* **34**, 1295). — — Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 164°.

11a. Derivate des Methylencamphers $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CH_2\\ CO\end{matrix}$.

Phosphinsäure aus Oxymethylencampher $C_{11}H_{17}O_4P = C_{10}H_{14}O:CH.PO(OH)_2$. *B.* Entsteht aus Oxymethylencampher (Spl. Bd. III, S. 87) neben dem Chlorid $C_{11}H_{15}OCl$

(Hptw. Bd. III, S. 115) durch Einwirkung von PCl_3 und Eintragen des Products in Wasser (CLAISEN, *A.* **281**, 363; MICHAELIS, FLEMMING, *B.* **34**, 1298). — Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 113—115°. Löslich in heissem Wasser, Alkohol und siedendem Benzol, fast gar nicht in Ligroïn. Enthält lufttrocken ½ Mol. Wasser, das bei 110° entweicht. Beständig beim Eindampfen mit conc. Salzsäure. — Ammoniumsalz $C_{11}H_{10}O_4NP$. Weisse Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Pb.C_{11}H_{18}O_4P$. Weisses krystallinisches Pulver. — Anilinsalz $C_{17}H_{24}O_4NP$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 195—196°.

Diäthylester $C_{15}H_{25}O_4P = C_{10}H_{14}O:CH.PO(O.C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Chlorid (s. u.) und Natriumäthylat in ätherisch-alkoholischer Lösung (M., FL., *B.* **34**, 1299). — Dickliche Flüssigkeit. Kp_{70}: 195—205°. Wird von Wasser zersetzt.

Chlorid $C_{11}H_{15}O_2Cl_2P = C_{10}H_{14}O:CH.POCl_2$. *B.* Aus der Phosphinsäure (S. 1184 bis 1185) und Phosphorpentachlorid beim Erhitzen (M., FL., *B.* **34**, 1299). — Tafelförmige Krystalle. Schmelzp.: 51°. An feuchter Luft leicht zersetzlich.

Dianilid $C_{23}H_{27}O_2N_2P = C_{10}H_{14}O:CH.PO(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem Chlorid (s. o.) und Anilin in ätherischer Lösung (M., FL., *B.* **34**, 1299). — Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 227—228°.

Di-p-phenetidid $C_{27}H_{35}O_4N_2P = C_{10}H_{14}O:CH.PO(NH.C_6H_4O.C_2H_5)_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 137° (M., FL., *B.* **34**, 1299).

Di-p-Toluidid $C_{25}H_{31}O_2N_2P = C_{10}H_{14}O:CH.PO(NH.C_6H_4.CH_3)_2$. Schmelzp.: 210° (M., FL., *B.* **34**, 1299).

14. *Derivate des Piperidins (*S. 1682*).

Chlorphenyldipiperidin-N-Phosphin $C_{16}H_{24}N_2ClP = ClC_6H_4(C_5H_{10}N)_2P$. *B.* Aus p-Chlorphosphenylchlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1648) und Piperidin (MICHAELIS, RÖBER, *B.* **31**, 1047). — Schmelzp.: 95°.

Methoxyphenyldipiperidin-N-Phosphin $C_{17}H_{27}ON_2P = CH_3O.C_6H_4(C_5H_{10}N)_2P$. *B.* Aus p-Anisylchlorphosphin (Hptw. Bd. IV, S. 1649) und Piperidin (M., R., *B.* **31**, 1047). — Schmelzp.: 69°.

Aethoxyphenyldipiperidin-N-Phosphin $C_{18}H_{29}ON_2P = C_2H_5O.C_6H_4(C_5H_{10}N)_2P$. *B.* Aus p-Phenetylchlorphosphin (Hptw. Bd. IV, S. 1649) und Piperidin (M., R., *B.* **31**, 1047). — Schmelzp.: 84°.

Aethylphenyldipiperidinphosphoniumjodid $C_{18}H_{30}N_2JP = (C_2H_5)(C_6H_5)(C_5H_{10}N)_2PJ$. *B.* Durch gelindes Erwärmen von Phenyldipiperidin-N-Phosphin (Hptw. Bd. IV, S. 1682) mit C_2H_5J (M., SCHLÜTER, *B.* **31**, 1044). — Nadeln aus Wasser. Schmelzp.: 174°. Ziemlich löslich in Wasser.

15. *Derivate des Tetrahydrochinolins (*S. 1682—1683*).

S. 1683, Z. 2 v. o. statt: „Aus p-Tolyltetrahydrochinolin" lies: „Aus Tetrahydrochinolin".

Die Artikel *Tetrahydrochinolin-N-Phosphin (*S. 1683, Z. 4—10 v. o.*), *Jodmethylat (*S. 1683, Z. 11 v. o.*), *Oxyd (*S. 1683, Z. 16 v. o.*) *und* *Sulfid (*S. 1683, Z. 19 v. o.*) *sind hier zu streichen; vgl. statt dessen S. 142, Z. 6 v. u. bis S. 143, Z. 18 v. o.*

16. Derivat des 3-Methylpyrazols.

1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol-4-Phosphinsäure $C_{10}H_{10}O_3N_2ClP =$

$$C_6H_5.N<\begin{matrix}N & C.CH_3 \\ CCl:C.PO(OH)_2\end{matrix}$$

B. Durch 12-stdg. Erhitzen von Antipyrin (S. 324) mit $POCl_3$ auf 200° (neben 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chorpyrazol, S. 318) und darauffolgende Behandlung mit Wasser (MICHAELIS, PASTERNACK, *B.* **32**, 2411). Durch Erhitzen von 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol oder dessen 2-Chlormethylat (S. 318) mit $POCl_3$ auf 200° und Zerlegen des entstandenen Oxychlorphosphins $C_{10}H_8N_2Cl.POCl_2$ mit Wasser (M., P.). — Blättchen. Schmelzp.: 191°. Schwer löslich in Aether und kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und heissem Wasser. Wird durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 150° in 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol und Phosphorsäure gespalten. Zerfällt beim Erhitzen für sich in 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol und Metaphosphorsäure. — $Ag_2.C_{10}H_8O_3N_2ClP$. Weisses amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak.

XV. *Aromatische Arsenverbindungen (*S. 1683—1694*).

Primäre aromatische Chlorarsine $R.AsCl_2$ (R = aromatisches Radical) entstehen entweder durch Einwirkung von $AsCl_3$ auf aromatische Quecksilberverbindungen: $HgR_2 + 2\,AsCl_3 = HgCl_2 + 2\,R.AsCl_2$, oder (vortheilhafter) beim Erhitzen der tertiären

Arsine mit überschüssigem Arsentrichlorid im Einschmelzrohr auf 150—300°: $R_3As + 2AsCl_3 = 3RAsCl_2$. Sie werden durch Wasser nur wenig angegriffen, durch Sodalösung dagegen in die Oxyde RAsO übergeführt, aus denen durch conc. Halogenwasserstoffsäuren die entsprechenden Halogenarsine wiedergebildet werden. Beim Erhitzen der Oxyde mit phosphoriger Säure entstehen die den Azoverbindungen entsprechenden Arsenoverbindungen RAs:AsR. Durch directe Vereinigung der letzteren mit Schwefel, aber auch durch Einleiten von H_2S in die alkoholische Lösung der Oxyde oder Chloride erhält man die einfachen Sulfide RAsS. Durch Einwirkung von Natriumalkoholat oder Phenolat auf die Chlorarsine entstehen Ester der aromatischen arsenigen Säuren.

Durch Addition von Chlor geben die Chlorarsine $RAsCl_2$ in Tetrachloride $RAsCl_4$, die Oxyde RAsO in Oxychloride $RAsOCl_2$ über. Bei Einwirkung von Wasser liefern die Tetrachloride die primären Arsinsäuren $RAsO(OH)_2$, die man auch durch Einleiten von Chlor in die mit Wasser überschichteten Chlorarsine und Erwärmen bis zur erfolgten Lösung oder durch Zusatz von H_2O_2 zu einer Lösung des Chlorarsins in Eisessig erhalten kann. Beim Erhitzen geben sie unter Verlust von 1 Mol. H_2O die den Nitroverbindungen entsprechenden Arsinoverbindungen $RAsO_2$. Sättigt man die Lösung der Arsinsäuren in Ammoniak mit H_2S, so werden Salze der Sulfarsinsäuren $RAsS(SNH_4)_2$ gebildet. Diese werden durch HCl unter Bildung eines höheren Sulfids $RAsS_2$, mitunter auch eines Sesquisulfids $R_2As_2S_3$ zerlegt.

Die *secundären* Chlorarsine R_2AsCl entstehen (wenn auch nur in geringer Menge) beim Erhitzen der tertiären Arsine (s. u.) mit einer nicht zu grossen Menge von $AsCl_3$ oder beim Erhitzen der Dichloride der tertiären Arsine im luftverdünnten Raume: $(C_6H_5)_3AsCl_2 = (C_6H_5)_2AsCl + C_6H_5Cl$. Am vortheilhaftesten stellt man sie durch Erhitzen des primären Chlorarsins mit dem entsprechenden Quecksilberaryl dar. Von Wasser werden sie nicht, von wässerigem Alkali nur langsam angegriffen. Alkoholisches Alkali führt sie rasch in die entsprechenden Oxyde R_4As_2O über, die durch HCl leicht wieder in die Chlorarsine zurückverwandelt werden. Beim Erhitzen der alkoholischen Lösung eines Oxyds mit phosphoriger Säure entstehen dem Kakodyl analoge Verbindungen, z. B. $(C_6H_5)_2As\cdot As(C_6H_5)_2$; beim Einleiten von H_2S dagegen Monosulfide. Mit Chlor verbinden sich die secundären Chlorarsine zu Trichloriden R_2AsCl_3, die durch Wasser in die secundären Säuren $R_2AsO(OH)$ übergeführt werden.

Die *tertiären* aromatischen Arsine R_3As bilden sich bei der Einwirkung aromatischer Quecksilberverbindungen auf die primären Chlorarsine (s. o.) und werden leicht und fast quantitativ durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Arsentrichlorid und Halogenaryl erhalten. Mit Chlor und Brom verbinden sie sich leicht zu krystallisirenden Dichloriden oder Dibromiden, die durch Alkohol meistens in Oxychloride oder Oxybromide $R_3As(OH)Hlg$ übergeführt werden. Durch Einwirkung von Alkali auf die Halogen- oder Oxyhalogen-Derivate entstehen die Hydroxyde oder Oxyde der Arsine. Die Sulfide R_3AsS werden entweder durch Erhitzen der Componenten in CS_2-Lösung oder der Arsine mit alkoholischem Mehrfach-Schwefelammonium oder durch Einleiten von H_2S in die alkoholische Lösung der Oxyde erhalten. Die tertiären Arsine vereinigen sich ferner mit Alkyljodiden zu Arsoniumverbindungen. Die Arsoniumhydroxyde, wie $(C_6H_5)_3As(CH_3)OH$, können aus Wasser krystallisirt erhalten werden; beim Erhitzen (zum Theil schon beim Eindampfen der wässerigen Lösung auf dem Wasserbade) zerfallen sie in tertiäres Arsin und den entsprechenden Alkohol. Diejenigen tertiären Arsine, welche in dem aromatischen Radical Seitenketten enthalten, geben bei der Oxydation Carbonsäuren der Arsinoxyde (MICHAELIS, *A.* **320**, 271).

I. *Phenylverbindungen (*S. 1683—1689*).

Arsenodimethylanilin und **Arsenodiäthylanilin** s. *Hptw. Bd. IV, S. 1686, Z. 33 bis 20 v. u.*

Monophenylarsin $C_6H_7As = C_6H_5.AsH_2$. *B.* Durch Zutropfen von Salzsäure zu einem unter Aether befindlichen Gemisch von phenylarsinsaurem Natrium (vgl. S. 1187) und amalgamirtem Zinkstaub (PALMER, DEHN, *B.* **34**, 3598). — Stark lichtbrechendes Oel. Kp_{10}: 93°. Kp_{760}: 148°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Riecht phenylisonitrilartig, in stark verdünntem Zustand angenehm nach Hyacinthen. Oxydirt sich an der Luft zu einem gelben Körper, aus welchem Chloroform eine bei 195—208° schmelzende Verbindung (Arsenobenzol?, vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1683) extrahirt. Wird von conc. Salpetersäure zu Phenylarsinsäure oxydirt.

***Phenylarsenchlorür, Phenylchlorarsin** $C_6H_5.AsCl_2$ (*S. 1684*). *Darst.:* MICHAELIS, LÖSNER, *B.* **27**, 264; vgl. MICHAELIS, *A.* **320**, 285.

Phenylarsenige Säure $C_6H_7O_2As = C_6H_5.As(OH)_2$. In freiem Zustande nicht bekannt. Ihre Ester (S. 1187) entstehen durch Einwirkung von Natrium-

alkylaten oder Natriumphenolaten auf das Phenylchlorarsin (S. 1186) (MICHAELIS, *A.* **320**, 286).

Dimethylester $C_8H_{11}O_3As = C_6H_5.As(O.CH_3)_2$. Farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Kp: 220° (nicht ganz unzersetzt). Kp_{18}: 116°. D^{20}: 1,343 (M., *A.* **320**, 286). Wird durch Wasser oder Alkali in Phenylarsenoxyd (Hptw. Bd. IV, S. 1684) und Methylalkohol zerlegt. Durch Einwirkung von Brom entstehen Phenylarsenoxybromid (Hptw. Bd. IV, S. 1685), Methylenbromid, Arsenbromür und Dibrombenzol.

Diäthylester $C_{10}H_{15}O_3As = C_6H_5.As(O.C_2H_5)_2$. Farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{16}: 122° (M., *A.* **320**, 287). Wird durch Brom weitgehend verändert. Chlor erzeugt eine bei 95° schmelzende Verbindung (würfelförmige Krystalle).

Diphenylester $C_{18}H_{15}O_3As = C_6H_5.As(O.C_6H_5)_2$. *B.* Durch Einwirkung von Natriumphenolat auf Phenylchlorarsin (S. 1186) oder durch Erhitzen von Phenylchlorarsin mit Phenol auf 200° (M., *A.* **320**, 287). — Farblose, nicht erstarrende Flüssigkeit. Kp_{18}: 245°. D^{40}: 1,32. Wird leicht durch Feuchtigkeit in Phenylarsenoxyd (Hptw. Bd. IV, S. 1684) und Phenol gespalten. Liefert bei Einwirkung von Chlor (bezw. Brom) Phenylarsentetrachlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1684) und Trichlorphenol (Spl. Bd. II, S. 370) (bezw. die entsprechenden gebromten Verbindungen).

Di-p-kresylester $C_{20}H_{19}O_3As = C_6H_5.As(O.C_6H_4.CH_3)_2$. Gelbliches Oel. Kp_{12}: 285°. D^{16}: 1,2989 (M., *A.* **320**, 288).

Dibenzylester $C_{20}H_{19}O_3As = C_6H_5.As(O.CH_2.C_6H_5)_2$. Hellgelbes, wie Benzylalkohol riechendes Oel. Kp_{80}: 296°. D^{13}: 1,2853 (M., *A.* **320**, 289).

Di-β-naphtylester $C_{26}H_{19}O_3As = C_6H_5.As(O.C_{10}H_7)_2$. Farblose Nadeln (aus Benzol + Petroleumäther). Schmelzp.: 113—114° (M., *A.* **320**, 289).

Brenzkatechinester $C_{12}H_9O_2As = C_6H_4{<}^{O}_{O}{>}As.C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von Phenylchlorarsin (S. 1186) auf das Bleisalz des Brenzkatechins in Xylol (M., *A.* **320**, 290). — Weisse strahlig-krystallinische Masse. Schmelzp.: 83°. Kp_{18}: 197—198°.

Phenylarsenimid $C_6H_6NAs = C_6H_5.As:NH$. *B.* Durch Einleiten von trockenem Ammoniak zu einer Lösung von Phenylchlorarsin (S. 1186) in wasserfreiem Benzol (M., *A.* **320**, 291). — Weisse Krystallmasse. Schmilzt bei 270° (bei 265° bereits sinternd). Leicht löslich in Benzol, schwer in Aether und absolutem Alkohol. Wird durch Wasser oder verdünnte Säuren sofort in Phenylarsenoxyd (Hptw. Bd. IV, S. 1684) übergeführt.

Aminophenylarsensulfid, Dimethylaminophenylarsenoxyd und **Diäthylaminophenylarsenoxyd** *s. Hptw. Bd. IV, S. 1686, Z. 11—28 v. o. und Z. 23—21 v. u.*

***Phenylarsinsäure** $C_6H_7O_3As = C_6H_5.AsO(OH)_2$ (*S. 1685*). *B.* Durch Einwirkung von conc. Salpetersäure auf Monophenylarsin (S. 1186) (PALMER, DEHN, *B.* **34**, 3599). — Wird von amalgamirtem Zinkstaub + Salzsäure zu Monophenylarsin reducirt. — $Ag_2.C_6H_5O_3As$. Täfelchen (M., *A.* **320**, 293).

Dimethylester $C_8H_{11}O_3As = C_6H_5.AsO(O.CH_3)_2$. *B.* Aus phenylarsinsaurem Silber (s. o.) und der berechneten Mengen CH_3J in trockenem Aether (M., *A.* 320, 294). — Farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{36}: 188°. D^{13}: 1,3946. Zerfällt durch Wasser leicht in Phenylarsinsäure und Methylalkohol.

Diäthylester $C_{10}H_{15}O_3As = C_6H_5.AsO(O.C_2H_5)_2$. Kp_{15}: 168—170°. D^{15}: 1,318 (M., *A.* **320**, 294). Wird durch Chlor in Phenylarsenoxychlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1685) und Chloral (Spl. Bd. I, S. 473) zerlegt.

Verbindung $C_8H_{11}O_2Cl_2As = C_6H_5.As(O.CH_3)_2Cl_2$. *B.* Aus Phenylarsenigsäuredimethylester (s. o.) und Chlor (M., *A.* **320**, 287). — Farblose Krystallmasse. Schmelzp.: 90°. Wird durch Feuchtigkeit oder auf Zusatz von Alkohol in Phenylarsinsäure (s. o.), Methylalkohol und Salzsäure zerlegt.

***Nitrophenylarsinsäure** $C_6H_6O_5NAs = C_6H_4(NO_2).AsO(OH)_2$ (*S. 1685*). *B.* Aus Phenylarsinsäure durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäuregemisch (M., *A.* **320**, 294).

Dimethylaminophenylarsinsäure $C_8H_{12}O_3NAs = (CH_3)_2N.C_6H_4.AsO(OH)_2$. *B.* Aus Dimethylanilinarsenoxyd (Hptw. Bd. IV, S. 1686) beim Behandeln mit Wasser und rothem Quecksilberoxyd (M., *A.* **320**, 295). — Fast farblose Nadeln (aus Wasser). Sublimirt beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Arseno-p-Anisol $C_{14}H_{14}O_2As_2 = CH_3.O.C_6H_4.As:As.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Aus p-Methoxyphenylarsinsäure (S. 1188) beim Erhitzen mit etwa der zehnfachen Menge in wenig Wasser gelöster phosphoriger Säure auf 100° (M., *A.* **320**, 299). — Gelbes, amorphes(?) Pulver. Schmelzp.: 200° (unter Zersetzung).

Arsenophenetol $C_{16}H_{18}O_2As_2 = C_2H_5.O.C_6H_4.As:As.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Aus Aethoxyphenylarsenoxyd (S. 1188) durch Einwirkung von phosphoriger Säure (M., *A.* **320**, 300). — Gelbes, leicht harzig werdendes Pulver.

***p-Methoxyphenylchlorarsin, p-Anisylarsenchlorür** $C_7H_7OCl_2As$ = $CH_3.O.C_6H_4.AsCl_2$ (*S. 1686*). Erstarrt beim Abkühlen zu einer farblosen, bei 48° schmelzenden Krystallmasse. Kp_{50}: 160° (M., *A.* **320**, 298).

p-Aethoxyphenylarsenchlorür $C_8H_9OCl_2As$ = $C_2H_5.O.C_6H_4.AsCl_2$. *B.* Aus Triphenetylarsin (Hptw. Bd. IV, S. 1689) beim Erhitzen mit 8 Thln. $AsCl_3$ auf 220° (M., *A.* **320**, 299). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 158°. Liefert mit Chlor ein festes Tetrachlorid.

Aethoxyphenylarsenoxyd $C_8H_9O_2As$ = $C_2H_5.O.C_6H_4.AsO$. *B.* Aus p-Aethoxyphenylarsenchlorür (s. o.) beim Behandeln mit Natriumcarbonat (M., *A.* **320**, 300). — Schmelzp. 105°.

***p-Methoxyphenylarsinsäure, p-Anisylarsinsäure** $C_7H_9O_4As$ = $CH_3.O.C_6H_4.AsO(OH)_2$ (*S. 1686*). *B.* Auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zu einer Eisessiglösung des p-Methoxyphenylchlorarsins (s. o.) (M., *A.* **320**, 299). — Weisse Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp. 203°.

p-Aethoxyphenylarsinsäure $C_8H_{11}O_4As$ = $C_2H_5.O.C_6H_4.AsO(OH)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorgas in mit Wasser überschichtetes p-Aethoxyphenylarsenchlorür (s. o.) (M., *A.* **320**, 300). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 209—210°. — Das Calcium-, Kupfer- und Silber-Salz sind unlöslich in Wasser.

Methyldiäthylphenylarsoniumjodid $C_{11}H_{18}JAs$ = $C_6H_5.As(C_2H_5)_2.CH_3J$. *B.* Durch Vereinigung von Diäthylphenylarsin (Hptw. Bd. IV, S. 1687) mit CH_3J in der Kälte (MICHAELIS, *A.* **320**, 296). — Prismen (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 122°.

Jodomethyl-Diäthyl-Phenylarsoniumjodid $C_{11}H_{17}J_2As$ = $C_6H_5.As(C_2H_5)_2(CH_2J).J$. *B.* Durch Vereinigung von Diäthylphenylarsin (Hptw. Bd. IV, S. 1687) mit Methylenjodid bei Wasserbadwärme (M., *A.* **320**, 297). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 173°. Schwer löslich in heissem Alkohol, Aceton und Wasser, leichter in Methylalkohol.

Triäthylphenylarsoniumjoddichlorid $C_{12}H_{20}Cl_2JAs$ = $C_6H_5.As(C_2H_5)_3.JCl_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorgas in eine Eisessiglösung von Triäthylphenylarsoniumjodid (Hptw. Bd. IV, S. 1687) (M., *A.* **320**, 296). — Dunkelgelbe Krystalle. Schmelzp.: 79°.

Salzsaures Diäthylphenylarsenbetaïn $C_{12}H_{18}O_2ClAs$ = $C_6H_5.As(C_2H_5)_2Cl.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus gleichen Gewichtsmengen Diäthylphenylarsin (Hptw. Bd. IV, S. 1687) und Chloressigsäure bei Wasserbadtemperatur (MICHAELIS, *A.* **320**, 297). — Weisse Nadeln (aus absolutem Alkohol + wasserfreiem Aether). Schmelzp.: 185°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. $(C_{12}H_{18}O_2ClAs)_2PtCl_4$. Rothe Krystalle. Schmelzp.: 161°. — Der Aethylester bildet ein Platindoppelchlorid vom Schmelzp.: 125° und ein Pikrat vom Schmelzp.: 90°.

***Phenylkakodyl, Tetraphenyldiarsin** $C_{24}H_{20}As_2$ = $(C_6H_5)_2As.As(C_6H_5)_2$ (*S. 1687*). *B.* Beim Erhitzen von Diphenylarsenoxyd (Hptw. Bd. IV, S. 1687) oder Diphenylarsinsäure (S. 1189) in alkoholischer Lösung mit phosphoriger Säure (MICHAELIS, *A.* **321**, 149). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 135°. Entzündet sich leicht an der Luft und geht in CO_2-haltiger Atmosphäre in Diphenylarsenoxyd über.

Tetranitrotetraphenyldiarsin $C_{24}H_{16}O_8N_4As_2$ = $(O_2N.C_6H_4)_2As.As(C_6H_4.NO_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Dinitrodiphenylarsinsäure (S. 1189) mit phosphoriger Säure in Eisessiglösung (M., *A.* **321**, 149). — Schmelzp.: 200°. Verpufft bei höherer Temperatur. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Verbindet sich leicht mit Chlor, Brom und Schwefel. Wird durch phosphorige Säure zum Tetraaminotetraphenyldiarsin (s. u.) reducirt.

Tetraaminotetraphenyldiarsin $C_{24}H_{24}N_4As_2$ = $(H_2N.C_6H_4)_2As.As(C_6H_4.NH_2)_2$. *B.* Durch Einwirkung von phosphoriger Säure auf Dinitrodiphenylarsinsäure (S. 1189) bezw. Tetranitrotetraphenyldiarsin (s. o.) in Eisessiglösung (M., *A.* **321**, 150). — Weisse, sich rasch grau färbende Flocken, die sich beim Umkrystallisiren zersetzen.

Tetraacetylderivat $C_{32}H_{32}O_4N_4As_2$ = $(CH_3.CO.NH.C_6H_4)_2As.As(C_6H_4.NH.CO.CH_3)_2$. Weisses Pulver (aus Eisessig + Wasser). Schmelzp.: 162° (unscharf) (M., *A.* **321**, 150).

***Diphenylarsenchlorür, Diphenylchlorarsin** $C_{12}H_{10}ClAs$ = $(C_6H_5)_2AsCl$ (*S. 1687*). *B.* Aus dem Dichlorid des Triphenylarsins (S. 1190) durch Destillation bei 13—14 mm Druck (MICHAELIS, *A.* **321**, 142). — *Darst.:* M., *A.* **321**, 141.

Dinitrodiphenylchlorarsin $C_{12}H_8O_4N_2ClAs$ = $(O_2N.C_6H_4)_2AsCl$. *B.* Man leitet Chlor zu einer Suspension von Tetranitrotetraphenyldiarsin (s. o.) in Benzol und zersetzt das gebildete Trichlorid $(O_2N.C_6H_4)_2AsCl_3$ durch Eintragen von Tetranitrotetraphenyldiarsin (M., *A.* **321**, 142). — Schwach gelbliche Nadelchen. Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Aether.

Dinitrodiphenylbromarsin $C_{12}H_8O_4N_2BrAs$ = $(O_2N.C_6H_4)_2AsBr$. *B.* Analog dem entsprechenden Chlorarsins (s. o.) (M., *A.* **321**, 143). — Wasserhelle Blättchen. Schmelzpunkt: 98°.

Diphenylarsenigsäurephenolester, Diphenyl-phenoxylarsin $C_{18}H_{15}OAs = (C_6H_5)_2As.O.C_6H_5$. *B.* Aus Diphenylchlorarsin (S. 1188) und Natriumphenolat in Xylol (MICHAELIS, *A.* **321**, 143). — Farblose, beim Abkühlen nicht erstarrende Flüssigkeit. Kp_{15}: 230—231°. D^{11}: 1,3118. Wird durch Wasser bei 100° in Phenol und Diphenylarsenoxyd (Hptw. Bd. IV, S. 1687) gespalten. Addirt Halogen.

Dinitrodiphenylarsenige Säure $C_{12}H_9O_5N_2As = (O_2N.C_6H_4)_2As.OH$. *B.* Aus Dinitrodiphenylchlorarsin (S. 1188) beim Kochen mit Wasser oder durch Einwirkung von Alkalien (M., *A.* **321**, 145). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 149° (Braunfärbung). Reducirt Silbernitrat. Die Salze sind sehr unbeständig.

***Diphenylarsinsäure** $C_{12}H_{11}O_2As = (C_6H_5)_2AsO.OH$ (*S. 1687*). — Nitrat $C_{12}H_{10}O_2As.NO_3$. *B.* Beim Eintragen in ein gut gekühltes Gemisch aus rauchender Salpetersäure und conc. Schwefelsäure (M., *A.* **321**, 150). Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 125°. Unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln ausser Eisessig. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Diphenylarsinsäure und HNO_3.

S. 1687, Z. 10 v. u. statt: „B. 201“ lies: „A. 201“.

Diphenylphenoxylarsinchlorid $C_{18}H_{15}OCl_2As = (C_6H_5)_2As(O.C_6H_5)Cl_2$. *B.* Durch Einwirkung von Chlor auf eine Lösung des Diphenyl-Phenoxylarsins (s. o.) in Petroleumäther (M., *A.* **321**, 144). — Nadeln. Schmelzp.: 121—122°. Zersetzt sich an der Luft oder mit Wasser in Diphenylarsinsäure (s. o.), Phenol und HCl.

Diphenylphenoxylarsinbromid $C_{18}H_{15}OBr_2As = (C_6H_5)_2As(O.C_6H_5)Br_2$. Gelbrothe Krystalle. Schmelzp.: 100° (M., *A.* **321**, 145).

Dinitrodiphenylarsinsäure $C_{12}H_9O_6N_2As = (O_2N.C_6H_4)_2AsO.OH$. *B.* Durch Nitrirung von Diphenylarsinsäure (s. o.) (M., *A.* **321**, 151). — Gelbliche monokline Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 256°. Verpufft bei höherer Temperatur. Unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform, sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol, leicht in siedendem Eisessig. Lässt sich nicht (z. B. mit Zinn und HCl) zur Aminoverbindung reduciren. — $Ba(C_{12}H_8O_6N_2As)_2$. Schwach gelbliche Schüppchen. Leicht löslich in Wasser. — $Cu(OH)(C_{12}H_8O_6N_2As)$. — $Ag.C_{12}H_8O_6N_2As$. Weisser Niederschlag.

Hexabromdiaminodiphenylarsinsäure $C_{12}H_7O_2N_2Br_6As = (H_2N.C_6HBr_3)_2.AsO.OH$. *B.* Aus Tetraamino-Diphenylarsensulfid (s. u.) und Bromwasser beim Erhitzen über freier Flamme (M., *A.* **321**, 153). — Weisses Pulver. Schmelzp.: 287°. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Eisessig.

Diphenylarsensulfid $C_{24}H_{20}SAs_2 = (C_6H_5)_2As.S.As(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine alkoholische Lösung von Diphenylarsenoxyd (Hptw. Bd. IV, S. 1687) oder, weniger vortheilhaft, Diphenylchlorarsin (S. 1188) (M., *A.* **321**, 145). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 67°. Sehr leicht löslich in CS_2 und Benzol, schwerer in Alkohol, Aether und Eisessig. Wird durch conc. Salzsäure in Diphenylchlorarsin umgewandelt.

Tetranitro-Diphenylarsensulfid $C_{24}H_{16}O_8N_4SAs_2 = [(O_2N.C_6H_4)_2As]_2S$. *B.* Aus überschüssigem Tetranitrotetraphenyldiarsin (S. 1188) beim Kochen mit einer Lösung von Schwefel in Benzol (M., *A.* **321**, 146). — Gelbe Nädelchen (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 156°.

Tetraamino-Diphenylarsensulfid $C_{24}H_{24}N_4SAs_2 = [(H_2N.C_6H_4)_2As]_2S$. *B.* Durch Einleiten von H_2S in die stark ammoniakalische Lösung der Dinitrodiphenylarsinsäure (s. o.) (M., *A.* **321**, 146). — Weisses amorphes Pulver. Schmelzp.: 110°. Spaltet in salzsaurer Lösung beim Kochen H_2S ab. Liefert in Wasser leicht lösliche Salze. — $[(H_2N.C_6H_4)_2As]_2S.2H_2SO_4$. Weisse Blättchen.

Tetraacetylderivat $C_{32}H_{32}O_4N_4SAs_2 = [(CH_3.CO.NH.C_6H_4)_2As]_2S$. Schmelzp. (unscharf): 175°. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol (M., *A.* **321**, 148).

Diphenylarsendisulfid $C_{24}H_{20}S_2As_2 = [(C_6H_5)_2As]_2S_2$. *B.* Man leitet in eine stark ammoniakalische Lösung von Diphenylarsinsäure (s. o.) etwa 2 Stunden lang H_2S ein und übersättigt dann mit HCl (M., *A.* **321**, 154). Beim Einleiten von H_2S in eine kalte Lösung von Diphenylarsinsäure in Eisessig (M.). — Weisse Blättchen (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 110° (bei 60° bereits sinternd). Leicht löslich in gelbem Schwefelammonium.

Tetranitro-Diphenylarsentrisulfid $C_{24}H_{16}O_8N_4S_3As_2 = [(O_2N.C_6H_4)_2As]_2S_3$. *B.* Beim Kochen von Tetranitrotetraphenyldiarsin (S. 1188) in Benzol mit überschüssigem Schwefel (M., *A.* **321**, 155). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 69°.

***Triphenylarsin** $C_{18}H_{15}As = (C_6H_5)_3As$ (*S. 1688*). *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von Triphenylstibin (S. 1205) mit Arsen auf 350°, neben Antimon (KRAFFT, NEUMANN, *B.* **34**, 569). — *Darst.* Durch Einwirkung von Natriummetall auf eine durch Kältemischung gut abgekühlte Lösung von Arsentrichlorid und Brombenzol in wasserfreiem Aether (MICHAELIS, *A.* **321**, 160). — Trikline Krystalle (aus Alkohol). D: 1,306. Geht durch Erhitzen mit Phosphor in Triphenylphosphin (S. 1176) und Arsen über (K., N.). Wird durch conc.

Schwefelsäure bei Wasserbadwärme zum Triphenylarsinhydroxyd (s. u.) oxydirt; beim Erhitzen bis zum Sieden der Schwefelsäure entsteht eine Trisulfonsäure des Triphenylarsinoxyds (S. 1191) (M., *A.* **321**, 186). — $(C_{18}H_{15}As.HCl)_2PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen (aus Chloroform). Schmelzp.: 285°. Sehr wenig löslich in heissem Alkohol und alkoholischer Salzsäure, leichter in Chloroform (M.).

***Triphenylarsindichlorid** $C_{18}H_{15}Cl_2As = (C_6H_5)_3AsCl_2$ (*S. 1688—1689*). *B.* Beim Einleiten von Chlor zu einer Lösung von Triphenylarsin (s. o.) in trockenem Tetrachlorkohlenstoff (M., *A.* **321**, 162). — Weisses krystallinisches Pulver. Schmilzt bei 204—205° (von 158° an sinternd). Geht durch die Feuchtigkeit der Luft in „Triphenylarsinoxychlorid" (s. u.) über.

Triphenylarsintetrajodid $C_{18}H_{15}J_4As = (C_6H_5)_3AsJ_4$. *B.* Aus Triphenylarsin (S. 1189—1190) und Jod in wasserfreiem Lösungsmittel, z. B. Tetrachlorkohlenstoff (M., *A.* **321**, 164). — Stahlblaue Nadeln. Schmelzp.: 142—144°.

Triphenylarsindibromdijodid $C_{18}H_{15}Br_2J_2As = (C_6H_5)_3AsBr_2J_2$. Schmelzp.: 120° bis 121° (M., *A.* **321**, 164).

***Triphenylarsinhydroxyd** $C_{18}H_{17}O_2As = (C_6H_5)_3As(OH)_2$ (*S. 1689*). *B.* Aus Triphenylarsindichlorid (s. o.) oder -Oxychlorid (s. u.) durch Einwirkung von Ammoniak (Michaelis, *A.* **321**, 164). — Weisse Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 115—116°. Mässig leicht löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol, schwer in Aether. Liefert beim Erhitzen Triphenylarsinoxyd (Schmelzp.: 189°) — Monochlorid, „Triphenylarsinoxychlorid" $C_{18}H_{16}OClAs = (C_6H_5)_3As(OH)Cl$. *B.* Durch Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Triphenylarsin (S. 1189—1190) in käuflichem Chloroform (M., *A.* **321**, 162). Glasglänzende Krystalle. Schmelzp.: 171°. Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $(C_{18}H_{16}OClAs)_2PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus HCl-haltigem Alkohol). Schmelzp.: 180—182°. — Dichlorid $(C_6H_5)_3AsCl_2$ s. oben Triphenylarsinchlorid. — Dibromid $(C_6H_5)_3AsBr_2$. Weisse Krystalle (aus CCl_4 + Aether). Schmelzp.: 215° (von 165° an sinternd). Sehr leicht veränderlich (M.). — *Mononitrat $(C_6H_5)_3As(OH)NO_3$ (*S. 1689, Z. 10 v. o.*). Schmelzp.: 160—161° (M., *A.* **321**, 165). — Dinitrat $(C_6H_5)_3As(NO_3)_2$. *B.* Aus Triphenylarsin-Oxyd oder -Hydroxyd beim Lösen in conc. Salpetersäure (M.). Krystalle. Schmelzp.: 99—100°. Wird durch Feuchtigkeit leicht verändert. — Monochromat $(C_6H_5)_3As(HO)CrO_4H$. Gelbrother Niederschlag (M.)

Trinitrotriphenylarsin $C_{18}H_{12}O_6N_3As = (O_2N.C_6H_4)_3As$. *B.* Aus Trinitrotriphenylarsinoxyd (s. u.) durch phosphorige Säure (Michaelis, *A.* **321**, 180). — Gelbes krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 250°. 100 g absoluten Alkohols lösen bei Siedehitze 0,7020 g.

Trinitrotriphenylarsindibromid $C_{18}H_{12}O_6N_3Br_2As = (O_2N.C_6H_4)_3AsBr_2$. Rothgelber Niederschlag. Schmelzp.: 204°. Leicht löslich in Eisessig (M., *A.* **321**, 181).

***Trinitrotriphenylarsinoxyd** $C_{18}H_{12}O_7N_3As = (O_2N.C_6H_4)_3AsO$ (*S. 1689*). *B.* Man trägt unter Umrühren 20 g Triphenylarsin (S. 1189—1190) schnell in ein noch warmes Gemisch von 40 g rauchender Salpetersäure und 100 g conc. Schwefelsäure ein und giesst die noch heisse Lösung sofort unter Umrühren in viel kaltes Wasser (M., *A.* **321**, 180). Schwach gelbgefärbte Krystalle (aus Eisessig + Alkohol). Schmelzp.: 254°. 100 g absoluten Alkohols lösen bei Siedehitze 0,3823 g.

Trichlortrinitrotriphenylarsin $C_{18}H_9O_6N_3Cl_3As = [C_6H_3Cl(NO_2)]_3As$. *B.* Aus Trichlortrinitrotriphenylarsinoxyd (s. u.) in Alkohol durch Einwirkung fester phosphoriger Säure (M., *A.* **321**, 182). — Weisse Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 252°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig.

Trichlortrinitrotriphenylarsindichlorid $C_{18}H_9O_6N_3Cl_5As = [C_6H_3Cl(NO_2)]_3AsCl_2$. *B.* Man sättigt eine Lösung von Trinitrotriphenylarsin (s. o.) in alkoholfreiem Chloroform mit Chlor (M., *A.* **321**, 181). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 226°. Fast unlöslich in Chloroform, leicht löslich in Eisessig.

Trichlortrinitrotriphenylarsindibromid $C_{18}H_9O_6N_3Br_2Cl_3As = [C_6H_3Cl(NO_2)]_3AsBr_2$. Gelbes krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 209°. Löslich nur in Eisessig (M., *A.* **321**, 182).

Trichlortrinitrotriphenylarsinoxyd $C_{18}H_9O_7N_3Cl_3As = [C_6H_3Cl(NO_2)]_3AsO$. *B.* Aus Trichlortrinitrotriphenylarsindichlorid (s. o.) beim Behandeln mit conc. Kalilauge (M., *A.* **321**, 182). — Weisse krystallinische Masse. Schmelzp.: 257°. Schwer löslich in Alkohol.

Dinitro-Amino-Triphenylarsin $C_{18}H_{14}O_4N_3As = (O_2N.C_6H_4)_2(H_2N.C_6H_4)As$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine Eisessiglösung von Trinitrotriphenylarsinoxyd (s. o.) (M., *A.* **321**, 185). — Grauweisses Pulver. Schmelzp.: 205°. Besitzt keine basischen Eigenschaften.

***Triaminotriphenylarsin** $C_{18}H_{18}N_3As = (H_2N.C_6H_4)_3As$ (*S. 1689*). *B.* Aus Trinitrotriphenylarsin (s. o.) in Eisessiglösung durch Reduction mit Zinn und Salz

säure (MICHAELIS, *A.* **321**, 183). — Ist, frisch gefällt, weiss, färbt sich aber, namentlich an der Luft, rasch grau und ist darum nicht rein zu erhalten. — $2(C_{18}H_{18}N_3As) + 3H_2SO_4$. Luftbeständige Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in verdünnter Salzsäure.

Hexamethylderivat s. *Hptw. Bd. IV, S. 1686, Z. 28 v. u.*

***Triacetylderivat** $C_{24}H_{24}O_3N_3As = (CH_3.CO.NH.C_6H_4)_3As$ (*S. 1689*). Weisse Nadeln (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 233° (M., *A.* **321**, 184).

Tribenzoylderivat $C_{39}H_{30}O_3N_3As = (C_6H_5.CO.NH.C_6H_4)_3As$. Krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 271°. Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (M., *A.* **321**, 184).

Trisulfonsäure des Triphenylarsinoxyds $C_{18}H_{15}O_{10}S_3As = (HO_3S.C_6H_4)_3AsO$. *B.* Aus Triphenylarsin (S. 1189—1190) und conc. Schwefelsäure beim Erhitzen bis zum Sieden der Schwefelsäure (M., *A.* **321**, 186). — $Ba_3(C_{18}H_{12}O_{10}S_3As)_2$. Weisses oder röthliches krystallinisches Pulver. Leicht löslich in Wasser.

Methyltriphenylarsoniumhydroxyd $C_{19}H_{19}OAs = (C_6H_5)_3As(CH_3)OH$. *B.* Aus dem Jodid (s. u.) in alkoholischer (oder wässeriger) Lösung beim Schütteln mit feuchtem Silberoxyd (MICHAELIS, *A.* **321**, 167). — Prismatische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 125—126°. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 100°, theilweise auch beim Eindampfen der wässerigen Lösung, in Triphenylarsin (S. 1189—1190) und Methylalkohol. — Chlorid $C_{19}H_{18}ClAs = (C_6H_5)_3As(CH_3)Cl$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 121°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{19}H_{18}ClAs)_2PtCl_6$. Gelbrothe Nadeln (aus HCl-haltigem Alkohol). Schmelzp.: 224—225°. — Jodid $(C_6H_5)_3As(CH_3)J$. *B.* Aus Triphenylarsin und CH_3J bei Wasserbadwärme (M., *A.* **321**, 166). Gelbliche Blättchen (aus Alkohol) oder weisse Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 176°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in heissem Wasser. — $(C_6H_5)_3As(CH_3)JCl_2$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 144°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Wasser und Aether. — Nitrat $(C_6H_5)_3As(CH_3).NO_3$. Nadeln (aus Alkohol + Aether) (M.). — Bicarbonat $(C_6H_5)_3As(CH_3).HCO_3 + H_2O$. *B.* Aus dem Hydroxyd beim Stehen an der Luft. Wasserhelle Tafeln.

Chloromethyl-Triphenylarsoniumjodidchlorid $C_{19}H_{17}Cl_3JAs = (C_6H_5)_3As(CH_2Cl).JCl_2$. *B.* Durch Einwirkung von trockenem Chlor auf eine heisse Lösung von Jodomethyltriphenylarsoniumjodid (s. u.) in Eisessig (M., *A.* **321**, 171). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 138°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in siedendem Alkohol.

Jodomethyl-Triphenylarsoniumchlorid $C_{19}H_{17}ClJAs = (C_6H_5)_3As(CH_2J).Cl$. *B.* Beim Erhitzen von Jodomethyltriphenylarsoniumjodid (s. u.) in alkoholischer Lösung mit frisch gefälltem AgCl (M., *A.* **321**, 172). — Nadeln (aus Alkohol + Aether). Schmelzpunkt: 208°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Jodomethyl-Triphenylarsoniumjodid $C_{19}H_{17}J_2As = (C_6H_5)_3As(CH_2J).J$. *B.* Aus Triphenylarsin (S. 1189—1190) und Methylenjodid beim Erhitzen im Oelbade auf 180° (M., *A.* **321**, 171). — Weisse Nadeln (aus heissem verdünnten Alkohol). Schmelzp.: 227°. Unlöslich in wasserfreiem Aether, sehr wenig löslich in heissem verdünnten Alkohol, Eisessig, Chloroform und Wasser.

Oxymethyl-Triphenylarsoniumchlorid (**Salzsaures Triphenylarsenmethylcholin**) $C_{19}H_{18}OClAs = (C_6H_5)_3As(CH_2OH).Cl$. *B.* Man schüttelt eine Lösung des Jodomethyltriphenylarsoniumjodids (s. o.) mit Silberoxyd und dunstet die mit HCl neutralisirte Lösung ein (MICHAELIS, *A.* **321**, 173). — An der Luft zerfliessliche Krystalle. Schmelzp.: 112°. — $(C_{19}H_{18}OClAs)_2PtCl_6$. Nadeln (aus verdünntem HCl haltigen Alkohol). Schmelzp.: 224°. — Entsprechendes Jodid $(C_6H_5)_3As(CH_2OH).J$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (M.).

Methyl-Trinitrotriphenylarsoniumnitrat $C_{19}H_{15}O_9N_4As = (O_2N.C_6H_4)_3As(CH_3).NO_3$. *B.* Beim Eintragen von Methyltriphenylarsoniumnitrat (s. o.) in ein abgekühltes Gemisch aus conc. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure (M., *A.* **321**, 169). — Gelbes Pulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 195°. Verpufft bei directem Erhitzen. Unlöslich in Wasser, löslich im heissem Alkohol, Chloroform und Eisessig.

Aethyltriphenylarsoniumchlorid $C_{20}H_{20}ClAs = (C_6H_5)_3As(C_2H_5)Cl$. — $(C_{20}H_{20}ClAs)_2PtCl_6$. Schmelzp.: 221° (MICHAELIS, *A.* **321**, 170).

Aethyltriphenylarsoniumjodid $C_{20}H_{20}JAs = (C_6H_5)_3As(C_2H_5)J$. *B.* Aus Triphenylarsin (S. 1189—1190) und C_2H_5J beim Erhitzen im Wasserbade (M., *A.* **321**, 170). — Nädelchen (aus heissem Alkohol + Aether). Schmelzp.: 158°.

Oxäthyl-Triphenylarsoniumchlorid $C_{20}H_{20}OClAs = (C_6H_5)_3As(CH_2.CH_2OH).Cl$. *B.* Aus Triphenylarsin (S. 1189—1190) und 2-Chloräthylalkohol (Spl. Bd. I, S. 78) beim Erhitzen (M., *A.* **321**, 174). — Farblose Nadeln (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 215°. — Platindoppelverbindung. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 228°.

Erwärmen auf dem Wasserbade und darauf folgende Behandlung mit Wasser (M., *A.* **320**, 318). — Weisses amorphes Pulver. Schmelzp.: 55°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und verdünnten Säuren, schwer in Wasser.

S 1692 zwischen Z. 4 und 5 v. o. füge hinzu: **Oxybromid** $C_7H_7.AsOBr_2$ (La Coste, Michaelis, *A.* **201**, 254).

***p-Tolylarsinsäure** $C_7H_9O_3As = CH_3.C_6H_4.AsO(OH)_2$ (*S. 1692*). *B.* Man übergiesst p-Tolylchlorarsin (S. 1192) mit Wasser, erwärmt bis zum Schmelzen und leitet dann so lange Chlor ein, bis klare Lösung erfolgt ist (M., *A.* **320**, 303). — Geht bei 105—110° in ein Anhydrid über.

Nitro-p-Tolylarsinsäure $C_7H_8O_5NAs = (CH_3)^1(O_2N)^2?C_6H_3.As^4O(OH)_2$. *B.* Beim Eintragen von Tolylarsinsäure (5 g) (s. o.) in ein abgekühltes Gemisch aus conc. Schwefelsäure (25 g) und rother rauchender Salpetersäure (20 g) (M., *A.* **320**, 321). — Nadeln oder Schüppchen des rhombischen Systems (aus heissem Wasser). Schmilzt noch nicht bei 300°. Verpufft bei directem Erhitzen. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Aether und Ligroïn. Wird durch phosphorige Säure zu Dinitroarsenotoluol (S. 1192), durch H_2S in wässeriger Lösung zu Nitrotolylarsensulfid (s. u.) und in ammoniakalischer Lösung zu Aminotolylsulfarsinsäure (s. u.) reducirt. — Die Alkalisalze sind nicht krystallisirt zu erhalten. — $Ca.C_7H_6O_5NAs + H_2O$. Blättchen. — $Ba(C_7H_7O_5NAs)_2$. Weisse Nädelchen. — $Co.C_7H_6O_5NAs + H_2O$. Violette Krystalle. Färbt sich beim Erhitzen auf 180° ultramarinblau. — $Cu.C_7H_6O_5NAs + H_2O$.

Dimethylamino-p-Tolylarsinsäure $C_9H_{14}O_3NAs = (CH_3)^1[(CH_3)_2N]^3C_6H_3.As^4O(OH)_2$. *B.* Durch Oxydation des Dimethylamino-p-Tolylarsenoxyds (S. 1192—1193) mit rothem Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Wasser (M., *A.* **320**, 325). — Schwach grau gefärbte Blättchen. Schmelzp.: 245°.

p-Tolylarsensulfid $C_7H_7SAs = CH_3.C_6H_4.AsS$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in die alkoholische Lösung des p-Tolylarsenoxyds (Hptw. Bd. IV, S. 1692) (M., *A.* **320**, 302). — Weisse Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 146°. Leicht löslich in Benzol, fast unlöslich in Alkohol und Aether.

Nitro-p-Tolylarsensulfid $C_7H_6O_2NSAs = CH_3.C_6H_3(NO_2)AsS$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von Nitrotolylarsinsäure (s. o.) in Wasser von 70° mit H_2S (M., *A.* **320**, 317). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 141—142°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether. Verpufft bei starkem Erhitzen.

Dimethylamino-p-Tolylarsensulfid $C_9H_{12}NSAs = (CH_3)^1[(CH_3)_2N]^3C_6H_3.As^4S$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in die alkoholische Lösung des Dimethylamino-p-Tolylarsenoxyds (S. 1192—1193) (M., *A.* **320**, 320). — Hellgelbes krystallinisches Pulver. Schmelzpunkt: 65—67°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Chloroform.

p-Tolylarsensesquisulfid $C_{14}H_{14}S_3As_2 = (CH_3.C_6H_4.As)_2S_3$. *B.* Man leitet in eine ammoniakalische Lösung von Tolylarsinsäure (s. o.) längere Zeit H_2S und säuert nach etwa 12-stdg. Stehen mit HCl an (M., *A.* **320**, 302). — Weisse Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 119—120°. Leicht löslich in Benzol und CS_2, schwerer in heissem Eisessig, Alkohol und Aether.

Amino-p-Tolylsulfarsinsäure $C_7H_{10}NS_3As = (CH_3)^1(H_2N)^2?C_6H_3.As^4S(SH)_2$. *B.* Durch Reduction der Nitrotolylarsinsäure (s. o.) in ammoniakalischer Lösung mittels H_2S (M., *A.* **320**, 324). — $C_7H_{10}NS_3As.H_2SO_4$. Gelbliches amorphes Pulver. Zersetzt sich bei 155°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht löslich in verdünntem Alkali.

Dimethyl-p-Tolylarsin $C_9H_{13}As = CH_3.C_6H_4As(CH_3)_2$. *B.* Durch Einwirkung von etwas überschüssigem Zinkmethyl auf p-Tolylchlorarsin (S. 1192) in ätherischer Lösung (Michaelis, *A.* **320**, 304). — Farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedet bei Atmosphärendruck im CO_2-Strome unzersetzt bei 220°.

Trimethyl-p-Tolylarsoniumchlorid $C_{10}H_{16}ClAs = CH_3.C_6H_4.As(CH_3)_3Cl$. — $(C_{10}H_{16}ClAs)_2PtCl_4$. Röthlichgelbe Blättchen (aus HCl-haltigem Wasser). Schmelzp.: 225° (M., *A.* **320**, 304).

Trimethyl-p-Tolylarsoniumjodid $C_{10}H_{16}JAs = CH_3.C_6H_4.As(CH_3)_3J$. Tafeln (aus Wasser). Zerfällt beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, in seine Componenten (M., *A.* **320**, 304).

Diäthyl-p-Tolylarsin $C_{11}H_{17}As = CH_3.C_6H_4.As(C_2H_5)_2$. Flüssigkeit. Erstarrt noch nicht bei −21°. Kp: 250° (M., *A.* **320**, 305).

Methyldiäthyl-p-Tolylarsoniumjodid $C_{12}H_{20}JAs = CH_3.C_6H_4.As(C_2H_5)_2(CH_3)J$. Farblose Krystallblättchen. Schmelzp.: 220° (M., *A.* **320**, 305).

Triäthyl-p-Tolylarsoniumchlorid $C_{13}H_{22}ClAs = CH_3.C_6H_4.As(C_2H_5)_3Cl$. — $(C_{13}H_{22}ClAs)_2PtCl_4$. Röthlichgelbe Blättchen. Schmelzp.: 210°. Löslich in heissem Wasser und Alkohol (M., *A.* **320**, 305).

Triäthyl-p-Tolylarsoniumjodid $C_{13}H_{22}JAs = CH_3.C_6H_4.As(C_2H_5)_3J$. Farblose, bitter schmeckende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 230° (M., *A.* **320**, 305).

Phenyl-p-Tolylchlorarsin $C_{13}H_{12}ClAs = (C_6H_5)(CH_3.C_6H_4)AsCl$. *B.* Aus Phenylchlorarsin (S. 1186) und Quecksilber-p-tolyl (Hptw. Bd. IV, S. 1711) beim Erhitzen (M., *A.* **321**, 155). — Wasserklare, ölige, an der Luft nicht rauchende Flüssigkeit. Kp[illegible]: 215—240°. Kp_{30}: 215—237°. Wird durch Wasser nicht verändert. Liefert mit Chlor ein krystallisirtes Trichlorid.

Phenyl-p-Tolylarsenoxyd $C_{26}H_{24}OAs_2 = [(C_6H_5)(C_7H_7)As]_2O$. *B.* Aus Phenyl-p-Tolylchlorarsin (s. o.) beim Behandeln mit alkoholischem Kali (M., *A.* **321**, 156). — Schwach gelb gefärbte, syrupartige, nicht erstarrende Flüssigkeit. Liefert durch Anlagerung von Chlor das Oxychlorid $[(C_6H_5)(C_7H_7)AsCl]_2O$ (weisse Nädelchen).

Phenyl-p-Tolylarsinsäure $C_{13}H_{13}O_2As = (C_6H_5)(C_7H_7)AsO.OH$. *B.* Man leitet Chlor in mit Wasser überschichtetes Phenyl-p-Tolylchlorarsin (s. o.) unter Erwärmen ein, bis Lösung erfolgt (M., *A.* **321**, 157). — Weisse Nädelchen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 158—160°. Leicht löslich in Alkohol, mässig in heissem Wasser und Benzol, schwer in Aether. — $Ag.C_{13}H_{12}O_2As$. Weisser Niederschlag.

Aethylphenyl-p-Tolylarsin $C_{15}H_{17}As = (C_6H_5)(C_7H_7)As.C_2H_5$. *B.* Aus Phenyl-p-Tolylchlorarsin (s. o.) und Zinkäthyl (M., *A.* **321**, 158). — Farblose, etwas ölige, obstartig riechende Flüssigkeit. Kp_{30}: 210—225°. Vereinigt sich mit CH_3J schon bei gewöhnlicher, mit anderen Alkyljodiden bei Wasserbad-Temperatur.

Aethylphenyl-p-Tolylarsindichlorid $C_{15}H_{17}Cl_2As = (C_2H_5)(C_6H_5)(C_7H_7)AsCl_2$. Weisse Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 148° (M., *A.* **321**, 158).

Methyläthylphenyl-p-Tolylarsoniumchlorid $C_{16}H_{20}ClAs = (CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)(C_7H_7)AsCl$. — $(C_{16}H_{20}ClAs)_2PtCl_4$. Gelbrothe Nadeln (aus heissem Wasser). Triklin. Schmelzp.: 214° (M., *A.* **321**, 159).

Methyläthylphenyl-p-Tolylarsoniumjodid $C_{16}H_{20}JAs = (CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)(C_7H_7)AsJ$. Weisse monokline Nadeln. Schmelzp. (aus Wasser krystallisirt): 150—151°, (aus Alkohol krystallisirt): 145° (M., *A.* **321**, 158).

Diäthylphenyl-p-Tolylarsoniumjodid $C_{17}H_{22}JAs = (C_2H_5)_2(C_6H_5)(C_7H_7)AsJ$. Nadeln (aus Wasser). Monoklin. Schmelzp.: 148° (M., *A.* **321**, 159).

Diphenyl-p-Tolylarsin $C_{19}H_{17}As = (C_6H_5)_2As.C_7H_7$. *B.* Durch Einwirkung von Natrium (24 g) auf eine Lösung von (30 g) p-Tolylchlorarsin (S. 1192) und (42 g) Monobrombenzol in wasserfreiem Aether, anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, später unter Erwärmen (M., *A.* **321**, 187). — Durchsichtige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 50°. — $C_{19}H_{17}As.HgCl_2$. Krystalle (aus heissem Eisessig). Schmelzp.: 147°. — $(C_{19}H_{17}As.HCl)_2PtCl_4$. Niederschlag. Schmelzp.: 233°.

Diphenyl-p-Tolylarsinhydroxyd $C_{19}H_{19}O_2As = (C_6H_5)_2As.C_7H_7(OH)_2$. *B.* Man bromirt Diphenyltolylarsin (s. o.) in heissem Eisessig und setzt das Dibromid durch Kochen mit überschüssiger Kalilauge um (M., *A.* **321**, 188). — Krystalle (aus Benzol + Aether). Schmelzp.: 68°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Basisches Nitrat $C_{19}H_{18}OAs.NO_3$. Nadeln (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 125°.

Diphenyl-p-Tolylarsinsulfid $C_{19}H_{17}SAs = (C_6H_5)_2AsS.C_7H_7$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in die alkoholische Lösung des Diphenyltolylarsinhydroxyds (s. o.) (M., *A.* **321**, 189). — Weisse, körnig krystallinische Masse. Schmelzp.: 135°.

Methyldiphenyl-p-Tolylarsoniumchlorid $C_{20}H_{20}ClAs = (CH_3)(C_6H_5)_2(C_7H_7)AsCl$. Hellrothe Krystalle (aus HCl haltigem Alkohol). Schmelzp.: 209° (M., *A.* **321**, 189).

Methyldiphenyl-p-Tolylarsoniumjodid $C_{20}H_{20}JAs = (CH_3)(C_6H_5)_2(C_7H_7)AsJ$. Weisse Nadeln (aus viel Wasser). Schmelzp.: 152° (M., *A.* **321**, 189).

Aethyldiphenyl-p-Tolylarsoniumchlorid $C_{21}H_{22}ClAs = (C_2H_5)(C_6H_5)_2(C_7H_7)AsCl$. — $(C_{21}H_{22}ClAs)_2PtCl_4$. Morgenrothe Krystalle. Schmelzp.: 220° (M., *A.* **321**, 190).

***Di-p-tolylarsenchlorid** $C_{14}H_{14}ClAs = (CH_3.C_6H_4)_2AsCl$ (*S. 1692, Z. 15 v. o.*). *B.* Aus Tritolylarsindichlorid beim Destilliren im Vacuum (M., *A.* **321**, 160). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 45°.

Phenyl-Di-p-tolylarsin $C_{20}H_{19}As = C_6H_5.As(C_7H_7)_2$. *B.* Aus (20 g) Phenylchlorarsin (S. 1186), (31 g) p-Bromtoluol (Spl. Bd. II, S. 31—32) und (17 g) Natrium in (200 ccm) wasserfreiem Aether (Michaelis, *A.* **321**, 192). — Weisse Rhomboëder aus Alkohol. Schmelzp.: 101°. Leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol und heissem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol und Eisessig. — $C_{20}H_{19}As.HgCl_2$. Weisser krystallinischer Niederschlag. Löslich in heissem Alkohol. Schmelzp.: 210°. — $(C_{20}H_{19}As.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbliche Krystalle (aus HCl-haltigem Alkohol). Schmelzp.: 256°.

Phenyl-Di-p-tolylarsindichlorid $C_{20}H_{19}Cl_2As = C_6H_5.AsCl_2(C_7H_7)_2$. Durchsichtige, allmählich erhärtende Masse, die bei 186° anfängt zu sintern und bei 194° völlig geschmolzen ist. Geht an der Luft durch Aufnahme von Feuchtigkeit in das Oxychlorid

(s. u) über (M., *A.* **321**, 193). — **Platindoppelsalz.** Krystalle (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 201°.

Phenyl-Di-p-tolylarsinoxychlorid $C_{20}H_{20}OClAs = C_6H_5.As(OH)Cl(C_7H_7)_2$. Schmelzpunkt: 142—143°. Löslich in Alkohol und heissem Wasser, unlöslich in Aether (M., *A.* **321**, 194).

Phenyl-Di-p-tolylarsinoxyd $C_{20}H_{19}OAs = C_6H_5.AsO(C_7H_7)_2$. Weisses, schwierig krystallisirendes Pulver. Schmelzp.: 81° (M., *A.* **321**, 194). — **Basisches Nitrat** $C_{20}H_{20}OAs.NO_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 94°.

Phenyl-Di-p-tolylarsinsulfid $C_{20}H_{19}SAs = C_6H_5.AsS(C_7H_7)_2$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 144° (M., *A.* **321**, 195).

Methyl-Phenyl-Di-p-tolylarsoniumchlorid $C_{21}H_{22}ClAs = C_6H_5.As(CH_3)Cl(C_7H_7)_2$. — $(C_{21}H_{22}ClAs)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln (aus heisser verdünnter Salzsäure). Schmelzp.: 222° (M., *A.* **321**, 196).

Methyl-Phenyl-Di-p-tolylarsoniumjodid $C_{21}H_{22}JAs = C_6H_5.As(CH_3)J(C_7H_7)_2$. Weisse Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 84° (M., *A.* **321**, 195).

Aethyl-Phenyl-Di-p-tolylarsoniumjodid $C_{22}H_{24}JAs = C_6H_5.As(C_2H_5)J(C_7H_7)_2$. Gelbliche Krystalle aus Wasser. Schmelzp.: 125° (M., *A.* **321**, 196).

***Tri-p-tolylarsin** $C_{21}H_{21}As = (CH_3.C_6H_4)_3As$ (*S. 1692*). *Darst.* Durch Einwirkung von Natriummetall auf eine Lösung äquimolekularer Mengen von Arsentrichlorid und p-Bromtoluol (Spl. Bd. II, S. 31—32) in wasserfreiem Aether (MICHAELIS, *A.* **321**, 200). — Weisse rhombische Krystalle (aus Alkohol oder Aether). Schmelzp.: 146°. Sehr leicht löslich in Chloroform und CS_2. — $C_{21}H_{21}As.HgCl_2$. Weisses krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 246°. Löslich in heissem Eisessig.

Trinitrotri-p-tolylarsin $C_{21}H_{18}O_6N_3As = [CH_3.C_6H_3(NO_2)]_3As$. *B.* Aus Trinitrotritolylarsinoxyd und phosphoriger Säure beim Erwärmen in alkoholischer Lösung (M., *A.* **321**, 212). — Weisse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 201°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Chloroform.

Triaminotri-p-tolylarsin $C_{21}H_{24}N_3As = [CH_3.C_6H_3(NH_2)]_3As$. Weisse, luftbeständige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 198°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, kaum löslich in Aether und Wasser (M., *A.* **321**, 213). — $C_{21}H_{24}N_3As.3HCl$. Weisse Nädelchen. — $2C_{21}H_{24}N_3As.3H_2SO_4$. Krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in heisser verdünnter Salzsäure.

Triacetylderivat $C_{27}H_{30}O_3N_3As = [CH_3.C_6H_3(NH.CO.CH_3)]_3As$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp.: 228° (M., *A.* **321**, 214).

***Tri-p-tolylarsindichlorid** $C_{21}H_{21}Cl_2As = (CH_3.C_6H_4)_3AsCl_2$ (*S. 1692*). *B.* Durch Einwirkung von Chlor auf eine Lösung des Tritolylarsins (s. o.) in CCl_4 (M., *A.* **321**, 202). — Weisses krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 228—230°. Giebt mit kochendem Wasser das Oxychlorid (s. u.).

Trichlor-Trinitro-Tri-p-tolylarsinchlorid $C_{21}H_{15}O_6N_3Cl_5As = [CH_3.C_6H_2Cl(NO_2)]_3AsCl_2$. *B.* Durch Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Trinitrotritolylarsin (s. o.) in Chloroform (M., *A.* **321**, 213). — Krystalle (aus Alkohol + Chloroform). Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform.

Tri-p-tolylarsindibromid $C_{21}H_{21}Br_2As = (CH_3.C_6H_4)_3AsBr_2$. Weisse Krystalle. Schmelzp.: 245° (M., *A.* **321**, 203). Geht bei mehrfachem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in das entsprechende Oxybromid über.

Tri-p-tolylarsindijodid $C_{21}H_{21}J_2As = (CH_3.C_6H_4)_3AsJ_2$. Rothgelbe Nadeln (aus CCl_4 + wasserfreiem Aether). Schmelzp.: 172° (M., *A.* **321**, 203).

Tri-p-tolylarsintetrajodid $C_{21}H_{21}J_4As = (CH_3.C_6H_4)_3AsJ_4$. *B.* Aus (4 g) Tritolylarsin (s. o.) und (6 g) Jod in Tetrachlorkohlenstoff (M., *A.* **321**, 203). — Stahlgraue Nadeln. Schmelzp.: 153°.

Trinitro-Tri-p-tolylarsindinitrat $C_{21}H_{18}O_{12}N_5As = [CH_3.C_6H_3(NO_2)]_3As(NO_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von Tritolylarsin (s. o.) in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure (M., *A.* **321**, 212). — Fast weisse Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 265° (Bräunung). Fast unlöslich in Alkohol. Geht beim Erhitzen mit Kalilauge in Trinitrotritolylarsinoxyd (s. u.) über.

Tri-p-tolylarsinhydroxyd $C_{21}H_{23}O_2As = (CH_3.C_6H_4)_3As(OH)_2$. *B.* Durch Einwirkung von Alkali auf eine wässerige Lösung des Tritolylarsin-dichlorids (s. o.) oder -oxychlorids (s. u.) (M., *A.* **321**, 203). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 96°.

Tri-p-tolylarsinoxychlorid $C_{21}H_{22}OClAs = (CH_3.C_6H_4)_3As(OH)Cl$. *B.* Beim Lösen des Tritolylarsindichlorids (s. o.) in siedendem Wasser (M., *A.* **321**, 202). — Federförmige Krystalle (aus Chloroform + Aether). Schmelzp.: 185°.

Trinitro-Tri-p-tolylarsinoxyd $C_{21}H_{18}O_7N_3As = [CH_3.C_6H_3(NO_2)]_3AsO$. *B.* Beim Eintragen von (10 g) Tritolylarsin (s. o.) in ein abgekühltes Gemisch von (20 ccm)

rauchender Salpetersäure und (40 ccm) conc. Schwefelsäure (M., *A.* **321**, 211). — Fast farblose oder gelbe Krystalle (aus Alkohol), anscheinend monoklin. Schmelzp.: 212°. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Eisessig, schwer in kaltem Alkohol.

Tri-p-tolylarsinsulfid $C_{21}H_{21}SAs = (CH_3.C_6H_4)_3AsS$. Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 170—171° (M., *A.* **321**, 204).

Triaminotri-p-tolylarsinsulfid $C_{21}H_{24}N_3SAs = [CH_3.C_6H_3(NH_2)]_3AsS$. Unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln, löslich in den meisten verdünnten Säuren (M., *A.* **321**, 214). — $2C_{21}H_{24}N_3SAs.3H_2SO_4$. Weisser Niederschlag. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heisser verdünnter Salzsäure.

Methyl-Tri-p-tolylarsoniumchlorid $C_{22}H_{24}ClAs = (CH_3.C_6H_4)_3As(CH_3)Cl$. Durchsichtige Krystalle. Schmelzp.: 87° (MICHAELIS, *A.* **321**, 204). — Platindoppelsalz. Rothbraune, stark lichtbrechende Prismen (aus verdünntem Alkohol).

Methyl-Tri-p-tolylarsoniumjodid $C_{22}H_{24}JAs = (CH_3.C_6H_4)_3As(CH_3)J$. Schmelzp.: 179° (M., *A.* **321**, 204).

Methyl-Tri-p-tolylarsoniumjodidchlorid $C_{22}H_{24}Cl_2JAs = (CH_3.C_6H_4)_3As(CH_3)JCl_2$. Rothgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 146° (M., *A.* **321**, 204).

Jodomethyl-Tri-p-tolylarsoniumjodid $C_{22}H_{23}J_2As = (CH_3.C_6H_4)_3As(CH_2J)J$. *B.* Aus Tri-p-tolylarsin (S. 1195) und Methylenjodid bei Wasserbadwärme (M., *A.* **321**, 205). — Wasserhelle Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 215°.

Methyl-Hexamethyltriamino-tri-p-tolylarsoniumjodid $C_{28}H_{39}N_3JAs = [CH_3.C_6H_3.N(CH_3)_2]_3As(CH_3)J$. *B.* Aus Triaminotritolylarsin (S. 1195) beim Erhitzen mit überschüssigem CH_3J (M., *A.* **321**, 215). — Weisses Pulver. Schmelzp.: 135° (unscharf). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Aethyl-Tri-p-tolylarsoniumjodid $C_{23}H_{26}JAs = (CH_3.C_6H_4)_3As(C_2H_5)J$. Farblose Nädelchen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 158° (Braunfärbung) (M., *A.* **321**, 205).

Dibrompropyl-Tri-p-tolylarsoniumbromid $C_{24}H_{26}Br_3As = (CH_3.C_6H_4)_3As(C_3H_5Br_2)Br$. *B.* Aus Allyltritolylarsoniumbromid (s. u.), in heissem Wasser gelöst, und Brom (M., *A.* **321**, 206). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 112°. Löslich in heissem Wasser, Alkohol und Benzol. Verliert beim Erhitzen auf 120—130° allmählich 1 Mol. HBr. Liefert beim Behandeln mit alkoholischem Kali ein nicht krystallisirendes Oel, das beim Erhitzen mit Wasser unter Bildung von Tritolylarsin (S. 1195) zerfällt.

Allyl-Tri-p-tolylarsoniumchlorid $C_{24}H_{26}ClAs = (CH_3.C_6H_4)_3As(C_3H_5)Cl$. Gelbes, nicht krystallisirendes Oel (M., *A.* **321**, 207). — Platindoppelsalz. Rothes Pulver. Schmelzp.: 225°.

Allyl-Tri-p-tolylarsoniumbromid $C_{24}H_{26}BrAs = (CH_3.C_6H_4)_3As(C_3H_5)Br$. Weisse Prismen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 82°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Aether (M., *A.* **321**, 205).

Allyl-Tri-p-tolylarsoniumjodid $C_{24}H_{26}JAs = (CH_3.C_6H_4)_3As(C_3H_5)J$. Farblose Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 141°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (M., *A.* **321**, 207).

Tri-p-tolylarsenbetaïn $C_{23}H_{25}O_3As = (CH_3.C_6H_4)_3As(OH).CH_2.CO_2H$ (?). — Chlorid $C_{23}H_{24}O_2ClAs$. *B.* Aus p-Tritolylarsin (S. 1195) und Monochloressigsäure beim Erhitzen im Wasserbade (M., *A.* **321**, 208). — Weisse Krystallmasse. Schmelzp.: 146°. — Platindoppelsalz. Niederschlag. Schmelzp.: 206°.

Methyl-Tri-p-tolylarsenketobetaïn $C_{24}H_{27}O_2As = (CH_3.C_6H_4)_3As\langle{}^{CH_2}_{O}\rangle C\langle{}^{CH_3}_{OH}$.

Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 113°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether, unlöslich in Wasser (M., *A.* **321**, 209). — Chlorid $C_{24}H_{26}OClAs$. *B.* Durch 2—3-stdg. Erhitzen molekularer Mengen von Monochloraceton (Spl. Bd. I, S. 502) und Tritolylarsin (S. 1195) im Einschmelzrohre auf 85°. Krystalle (aus Aether + Alkohol). Schmelzp.: 170° (Bräunung). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Aether. — $(C_{24}H_{26}OClAs)_2PtCl_4$. Blättchen. Schmelzp.: 210°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Bromid $C_{24}H_{26}OBrAs$. Nadeln. Schmelzpunkt: 159°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser. — Jodid $C_{24}H_{26}OJAs$. Schmelzp.: 144°.

c) m-Derivate. **m-Arsenotoluol** $C_{14}H_{14}As_2 = CH_3.C_6H_4.As:As.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von m-Tolylarsenoxyd [aus m-Tolylarsenchlorid (s. u.) durch Sodalösung erhalten] in alkoholischer Lösung mit fester phosphoriger Säure (MICHAELIS, *A.* **320**, 327). — Weisses, amorphes Pulver. Schmelzp.: 106°. Löslich in CS_2 und warmem Cymol, unlöslich in Alkohol, Aether, Ligroïn, Eisessig und Benzol.

m-Tolylarsenchlorid $C_7H_7Cl_2As = CH_3.C_6H_4.AsCl_2$. *B.* Beim Erhitzen von Tri-m-tolylarsin (S. 1197) mit 10 Thln. Arsentrichlorid im Rohre auf 300° (M., *A.* **320**, 326). — Stark lichtbrechende, beim Abkühlen nicht erstarrende Flüssigkeit. Kp: 270°.

m-Tolylarsentetrachlorid $C_7H_7Cl_4As = CH_3.C_6H_4.AsCl_4$. Krystallinische Masse. Schmelzp.: 38° (M., *A.* **320**, 327). Wird durch Feuchtigkeit rasch in m-Tolylarsinsäure (s. u.) und HCl umgewandelt.

m-Tolylarsinsäure $C_7H_9O_3As = CH_3.C_6H_4.AsO(OH)_2$. *B.* Aus m-Tolylarsentetrachlorid (s. o.) durch Zersetzen mit Wasser (M., *A.* **320**, 328). — Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 150°; schmilzt aber bereits unter Wasser. — Die Alkali- und Erdalkali-Salze, mit Ausnahme des Calciumsalzes, sind leicht löslich in Wasser. — $NH_4.C_7H_8O_3As$. Krystallinische Krusten. — Calciumsalz. Blättchen. Schwer löslich in heissem, leicht in kaltem Wasser. — Kupfersalz. Hellblauer Niederschlag. — Silbersalz. Weisser Niederschlag. — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2.C_7H_9O_3As$. Blättchen (aus Alkohol).

Anhydrid $C_7H_7O_2As = CH_3.C_6H_4.AsO_2$. *B.* Durch Erhitzen der m-Tolylarsinsäure (s. o.) auf 220—230° (M., *A.* **320**, 328).

Tri-m-tolylarsin $C_{21}H_{21}As = (CH_3.C_6H_4)_3As$. *B.* Aus m-Bromtoluol (Hptw. Bd. II, S. 60) und $AsCl_3$ in ätherischer Lösung mittels Natriummetalls (Michaelis, *A.* **321**, 216). — Weisse Blättchen aus Alkohol; prismatische oder tafelförmige, rhombische Krystalle aus Aether. Schmelzp.: 96°. D^{16}: 1,31. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroïn. Verbindet sich schon in der Kälte mit CH_3J. — $C_{21}H_{21}As.HgCl_2$. Schmelzp.: 174°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

Tri-m-tolylarsinoxychlorid $C_{21}H_{22}OClAs = (CH_3.C_6H_4)_3As(OH)Cl$. Schmelzp.: 205°. Unlöslich in Aether und Ligroïn, mässig leicht löslich in Alkohol (M., *A.* **321**, 217).

Tri-m-tolyloxybromid $C_{21}H_{22}OBrAs = (CH_3.C_6H_4)_3As(OH)Br$. Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 190°. Ohne Zersetzung löslich in Alkohol (M., *A.* **321**, 218).

Tri-m-tolylarsinoxyd $C_{21}H_{21}OAs = (CH_3.C_6H_4)_3AsO$. Weisse krystallinische Masse. Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether (M., *A.* **321**, 218).

Tri-m-tolylarsinsulfid $C_{21}H_{21}SAs = (CH_3.C_6H_4)_3AsS$. Silberglänzende Nadeln. Schmelzp.: 186° (M., *A.* **321**, 218).

Methyl-Tri-m-tolylarsoniumchlorid $C_{22}H_{24}ClAs = (CH_3.C_6H_4)_3As(CH_3)Cl$. — $(C_{22}H_{24}ClAs)_2PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag (Michaelis, *A.* **321**, 219).

Methyl-Tri-m-tolylarsoniumjodid $C_{22}H_{24}JAs = (CH_3.C_6H_4)_3As(CH_3)J$. Rhombische Prismen oder Tafeln (aus Wasser oder Alkohol). Schmelzp.: 181° (M., *A.* **321**, 218). Zerfällt beim Erhitzen mit Alkali in Methylalkohol und Tri-m-tolylarsin (s. o.).

Aethyl-Tri-m-tolylarsoniumjodid $C_{23}H_{26}JAs = (CH_3.C_6H_4)_3As(C_2H_5)J$. Trikline Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 130° (M., *A.* **321**, 219).

n-Propyl-Tri-m-tolylarsoniumjodid $C_{24}H_{28}JAs = (CH_3.C_6H_4)_3As(C_3H_7)J$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 143° (M., *A.* **321**, 219).

Isopropyl-Tri-m-tolylarsoniumjodid $C_{24}H_{28}JAs = (CH_3.C_6H_4)_3As(C_3H_7)J$. Schmelzpunkt: 162° (M., *A.* **321**, 220).

Benzyl-Tri-m-tolylarsoniumchlorid $C_{28}H_{28}ClAs = (CH_3.C_6H_4)_3As(CH_2.C_6H_5)Cl$. *B.* Durch langdauernde Aufbewahrung einer Lösung des Tritolylarsins (s. o.) in Benzylchlorid bei 30—40° (M., *A.* **321**, 220). — Krystalle. Schmelzp.: 102°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

*Benzoësäure-Derivate (*S. 1692, Z. 15 v. u. bis S. 1693*). a) *p-Derivate (*S. 1692—1693*). ***p-Benzarsinsäure, p-Carboxyphenylarsinsäure** $C_7H_7O_5As = HO_2C.C_6H_4.AsO(OH)_2$ (*S. 1693, Z. 25 v. u.*). *Darst.* Man erhitzt (3 g) p-Tolylarsinsäure (S. 1193) mit (40 g) Salpetersäure (D: 1,2) im Rohre 12 Stunden auf 150°, dampft die Lösung ein und krystallisirt den Rückstand aus verdünntem Alkohol um (Michaelis, *A.* **320**, 303).

Nitro-p-benzarsinsäure $C_7H_6O_7NAs = (HO_2C)^1C_6H_3(NO_2)^{3?}.As^4O(OH)_2$. *B.* Aus Nitrotolylarsinsäure (S. 1193) durch Oxydation mittels $KMnO_4$ in alkalischer Lösung (M., *A.* **320**, 325). — Weisse Nädelchen. Schmilzt nicht bis 300°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform.

Trimethylarsen-p-benzbetaïn $C_{10}H_{13}O_2As = \overline{O.OC.C_6H_4.As}(CH_3)_3$ (+ $2\frac{1}{2}H_2O$). Tafeln (aus verdünntem Alkohol), $2\frac{1}{2}$ Mol. H_2O enthaltend. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen (Michaelis, *A.* **320**, 315). Zerfällt bei längerem Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Trimethylarsinoxyd (Hptw. Bd. I, S. 1511, Z. 1 v. u.) und Benzoësäure. — $C_{10}H_{13}O_2As.HCl$. *B.* Durch Oxydation des Trimethyl-p-tolylarsoniumchlorids (S. 1193) mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung (M., *A.* **320**, 314). Weisse Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen auf über 400°, ohne vorher zu schmelzen, in CO_2 und Trimethylphenylarsoniumchlorid. — $(C_{10}H_{14}O_2ClAs)_2PtCl_4$. Blassgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 255°. — $C_{10}H_{14}O_2ClAs.AuCl_3$.

Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 198°. — $C_{10}H_{11}OAs.HBr$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 270°, ohne zu schmelzen. — $C_{10}H_{11}O_2As.HNO_3$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 230°. — $C_{10}H_{11}O_2As.H_2SO_4$ (?). Nadeln (aus Alkohol).

p-Diäthylarsinbenzoësäure $C_{11}H_{15}O_2As = HO_2C.C_6H_4.As(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylarsinoxydbenzoësäure (s. u.) durch Reduction mit Zinn und Salzsäure (M., *A.* **320**, [illegible]). — Weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 55°. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Petroleumäther. Giebt mit den Halogenen die entsprechenden Dihalogenide, die schon durch Luftfeuchtigkeit in die halogenwasserstoffsauren Salze der Diäthylarsinoxydbenzoësäure umgewandelt werden (M., *A.* 320, 310). — $C_{11}H_{15}O_2As.HgCl_2$. Krystallblättchen. Schmelzp.: 171—172°. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. — Die Metallsalze der Diäthylarsinbenzoësäure sind mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser unlöslich.

p-Diäthylarsinoxydbenzoësäure $C_{11}H_{15}O_3As = HO_2C.C_6H_4.AsO(C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht als salzsaures Salz $HO_2C.C_6H_4.AsO(C_2H_5)_2.HCl$ bezw. $HO_2C.C_6H_4.As(C_2H_5)_2(OH)Cl$ durch Oxydation des Diäthyl-p-Tolylarsins (S. 1193) mit $KMnO_4$ und nachfolgendes Ansäuern der Flüssigkeit mit Salzsäure, sowie bei Zersetzung des Dichlorids der Diäthylarsinbenzoësäure (vgl. oben) durch Feuchtigkeit (M., *A.* **320**, 306, 310). — Das salzsaure Salz $C_{11}H_{15}O_3As.HCl$ bildet weisse Kryställchen (aus absolutem Alkohol + wasserfreiem Aether). Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser, unlöslich in Aether. — $C_{11}H_{15}O_3As.HCl.HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 182°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich löslich in heissem Alkohol. — $C_{11}H_{15}O_3As.HBr$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 144—145°. — $C_{11}H_{15}O_3As.HJ$. Braune Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 84°.

p-Diäthylarsinsulfidbenzoësäure $C_{11}H_{15}O_2SAs = HO_2C.C_6H_4.AsS(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in die wässerige Lösung des salzsauren Salzes der Diäthylarsinoxydbenzoësäure (s. o.) (M., *A.* **320**, 305). — Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 1[illegible]4°.

Jodmethylat der p-Diäthylarsinbenzoësäure $C_{12}H_{18}O_2JAs = HO_2C.C_6H_4.As(C_2H_5)_2(CH_3)J$. *B.* Aus Diäthylarsinbenzoësäure (s. o.) und CH_3J bei längerem Erhitzen im Wasserbade (M., *A.* **320**, 311). — Weisse Nadeln (aus Alkohol), die sich am Lichte leicht gelb färben. Schmelzp.: 131°.

---

p-Triäthylarsenbenzbetaïn $C_{13}H_{19}O_2As = O.OC.C_6H_4.As(C_2H_5)_3$. *B.* Man versetzt eine Lösung des Hydrochlorids (s. u.) mit Natriumcarbonat im Ueberschusse, dampft ein und zieht mit Alkohol aus (M., *A.* **320**, 313). — Krystallinische Masse oder tafelförmige, äusserst hygroskopische Krystalle. Wird erst bei längerem Kochen mit conc. Kalilauge in Benzoësäure und Arsentriäthyloxyd (Hptw. Bd. I, S. 1512) gespalten. — Hydrochlorid. *B.* Durch Oxydation des Triäthyl-[illegible] (S. [illegible]) mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung (M., *A.* **320**, [illegible]). — Nadeln (aus Wasser) oder strahlig-krystallinische, äusserst hygroskopische Masse (aus Alkohol). — [illegible]

[illegible] — Pikrat [illegible]

p-Diphenylarsinbenzoësäureäthylester-Dichlorid [illegible] *B.* [illegible] (M., *A.* **321**, [illegible]). — Weisse Krystalle (aus Alkohol). [illegible]

p-Diphenylarsinoxydbenzoësäure, Triphenylarsinoxyd-p-Carbonsäure [illegible] *B.* [illegible]

[illegible]

p-Diphenylarsinsulfidbenzoësäure [illegible]

Phenyl-p-Tolylarsin-p-benzoësäureäthylester-Dichlorid [illegible]

Phenyl-p-Tolylarsinoxyd-p-Benzoësäure [illegible]

in Wasser, Aether und Benzol, leicht löslich in Alkohol. — $Ag.C_{20}H_{16}O_4As$. Nadeln, die sich leicht bräunlich färben.

Phenylarsin-Bis-p-benzoësäureäthylester-Dichlorid $C_{24}H_{23}O_4Cl_2As = C_6H_5.AsCl_2(C_6H_4.CO_2.C_2H_5)_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 176° (MICHAELIS, *A.* **321**, 198).

Phenylarsinoxyd-Bis-p-benzoësäure, Triphenylarsinoxyd-di-p-carbonsäure $C_{20}H_{15}O_5As = C_6H_5.AsO(C_6H_4.CO_2H)_2$. *B.* Aus Phenyl-Di-p-tolylarsin (10 g) (S. 1194) durch Oxydation mittels $KMnO_4$ (22 g) in wässeriger, etwas alkalischer Lösung bei 50—60° (M., *A.* **321**, 196). — Weisses krystallinisches Pulver (aus heissem Eisessig). Schmelzp.: oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform, löslich in Alkohol und Eisessig. — $Ba(C_{20}H_{14}O_5As)_2$. Weisse Kryställchen. Leicht löslich in Wasser. — $Cu.C_{20}H_{13}O_5As + H_2O$. Blaues Pulver. — $Ag_2.C_{20}H_{13}O_5As$. Weisses krystallinisches Pulver.

b) m-Derivate. **m-Benzarsinsäure** $C_7H_7O_5As = (HO_2C)^1.C_6H_4.As^3O(OH)_2$. *B.* Aus m-Tolylarsinsäure (S. 1197) durch Oxydation mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung (MICHAELIS, *A.* **320**, 329). — Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Geht beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, in ihr Anhydrid, Arsinobenzoësäure (s. u.), über. — $Ca.C_7H_5O_5As$. Vierseitige Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.C_7H_5O_5As$. Weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Anhydrid, m-Arsinobenzoësäure $C_7H_5O_4As = HO_2C.C_6H_4.AsO_2$. *B.* Aus m-Benzarsinsäure (s. o.) beim Erhitzen (M., *A.* **320**, 330). — Gelbliches Pulver. Geht beim Erwärmen mit Wasser wieder in die Säure über.

2a. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_8H_{10}.

1) ***Derivate des Aethylbenzols*** $C_2H_5.C_6H_5$. **Tris-p-äthylphenylarsin** $C_{24}H_{27}As = (C_2H_5.C_6H_4)_3As$. *B.* Durch Einwirkung von Natrium (50 g) auf eine Lösung von p-Aethylbrombenzol (111 g) (Hptw. Bd. II, S. 62) und $AsCl_3$ (42 g) in trockenem Aether (500 g) (MICHAELIS, *A.* **321**, 226). — Krystalle (aus Aether + Alkohol). Schmelzp.: 78°. Leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol. — Quecksilberdoppelverbindung. Schmelzpunkt: 132°.

Dichlorid. Schmelzp.: 246°. — Dibromid. Schmelzp.: 212°. — Hydroxyd. Schmelzp.: 180°. — Sulfid. Schmelzp.: 123°.

Jodmethylat. Schmelzp.: 126°.

Tris-nitroäthylphenyl-Arsinoxyd $C_{24}H_{24}O_7N_3As = [C_2H_5.C_6H_3(NO_2)]_3AsO$. Schmelzpunkt: 232° (M., *A.* **321**, 227).

Base der Triphenyl-Phenacyl-Arsoniumsalze, Tetraphenylarsenketobetaïn $C_{26}H_{23}O_2As = (C_6H_5)_3As<^{CH_2}_{O-}>C<^{C_6H_5}_{OH}$. *B.* Aus den Salzen (s. u.) durch Natronlauge oder Natriumcarbonat (MICHAELIS, *A.* **321**, 178). — Weisse Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 176°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — Chlorid, Triphenylphenacylarsoniumbromid $C_{26}H_{22}OClAs$. Schmelzp.: 166°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Platindoppelverbindung. Schmelzp.: 191°. — Bromid $C_{26}H_{22}OBrAs$. *B.* Aus gleichen Theilen Triphenylarsin (S. 1189) und 1[1]-Bromacetophenon (Spl. Bd. III, S. 92) bei Wasserbadwärme (M., *A.* **321**, 178). Nädelchen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 178°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. — Jodid $C_{26}H_{22}OJAs$. Schmelzp.: 157°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — Nitrat $C_{26}H_{22}O_4NAs$. Farblose Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 184°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol.

Base der Tri-p-tolyl-Phenacyl-Arsoniumsalze, Phenyl-p-Tritolylarsenketobetaïn $C_{29}H_{29}O_2As = (CH_3.C_6H_4)_3As<^{CH_2}_{O-}>C<^{C_6H_5}_{OH}$. Nadeln (aus Alkohol + wenig Wasser. Schmelzp.: 160° (M., *A.* **321**, 210). — Chlorid $C_{29}H_{28}OClAs$. *B.* Beim Erhitzen molekularer Mengen von Tritolylarsin (S. 1195) und 1[1]-Chloracetophenon (Spl. Bd. III, S. 91—92) auf 85°. Weisse Nadeln (aus Aether + Alkohol). Schmelzp.: 159°. — Platindoppelsalz. Gelblichrothe Nädelchen. Schmelzp.: 205°. — Bromid. Schmelzp.: 182°. — Jodid. Schmelzp.: 148°.

2) ***Derivate des m-Xylols*** $(CH_3)_2C_6H_4$. **Arseno-m-Xylol** $C_{16}H_{18}As_2 = (CH_3)_2C_6H_3.As:As.C_6H_3(CH_3)_2$. Weisses Pulver oder Nadeln (aus Chloroform + Aether). Schmelzpunkt: 194—196° (MICHAELIS, *A.* **320**, 333).

Jodarseno-m-Xylol $C_{16}H_{18}J_2As_2 = (CH_3)_2C_6H_3.AsJ.JAs.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 1 Mol. Arsenoxylol (s. o.) und 2 At. Jod in alkoholische Lösung (M., *A.* **320**, 333). — Schwach gelb gefärbte Krystallmasse. Schmelzp.: 89°.

m-Xylylarsendichlorid, m-Xylylchlorarsin $C_8H_9Cl_2As = (CH_3)_2C_6H_3.AsCl_2$. *B.* Durch Wechselwirkung von m-Quecksilberxylyl (Hptw. Bd. IV, S. 1711) mit Arsentrichlorid

bei gewöhnlicher Temperatur; beim Erhitzen von Tri-m-xylylarsin (s. u.) mit $AsCl_3$ im geschlossenen Rohre auf 240° (M., A. 320, 330). — Farblose Nadeln (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 42—43°. Kp.: 278° (fast unzersetzt). $Kp_{[illegible]}$: 215°. Wird durch Brom unter Bildung von Dibromxylol, Arsentribromid und HBr zerlegt.

m-Xylylarsentetrachlorid $C_8H_9Cl_4As = (CH_3)_2C_6H_3.AsCl_4$. Weisse Krystalle (M., A. 320, 331).

m-Xylylarsenoxyd $C_8H_9OAs = (CH_3)_2C_6H_3.AsO$. B. Aus m-Xylylchlorarsin (S. 1199 bis 1200) durch Einwirkung wässeriger Na_2CO_3-Lösung (M., A. 320, 332). — Körner, die sich in warmem Wasser harzig zusammenballen. Schmelzp.: gegen 120°.

m-Xylylarsensulfid $C_8H_9SAs = (CH_3)_2C_6H_3.AsS$. Weisse Nadeln (aus warmem Aether oder Alkohol + Benzol). Schmelzp.: 162° (M., A. 320, 332).

m-Xylylarsinsäure $C_8H_{11}O_3As = (CH_3)_2C_6H_3.AsO(OH)_2$. B. Aus m-Xylylarsentetrachlorid (s. o.) durch Einwirkung von Wasser, durch Oxydation des m-Xylylchlorarsins (S. 1199—1200) oder des Xylylarsenoxyds (s. o.) an feuchter Luft oder durch Zusatz von H_2O_2 zu einer Lösung des m-Xylylchlorarsins in Eisessig (M., A. 320, 333). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol), dem quadratischen (?) System angehörend. Schmelzpunkt: 210°. — Saures Ammoniumsalz. Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 104°.

m-Xylyloxychlorarsin $C_8H_9OCl_2As = (CH_3)_2C_6H_3.AsOCl_2$. B. Durch Addition von Chlor an m-Xylylarsenoxyd (s. o.) (M., A. 320, 332). — Weisse Nadeln. Schmelzpunkt: 150°.

Monochlor-m-Xylylarsinsäure $C_8H_{10}O_3ClAs = (CH_3)_2C_6H_2Cl.AsO(OH)_2$. B. Durch längeres Zuleiten von Chlor zu mit Wasser überschichtetem m-Xylylchlorarsin (S. 1199 bis 1200) (M., A. 320, 334). — Nadeln. Schmelzp.: 165°.

Dichlor-m-Xylylarsinsäure $C_8H_9O_3Cl_2As = (CH_3)_2C_6HCl_2.AsO(OH)_2$. B. Beim Einleiten von Chlor in eine Eisessiglösung des m-Xylylchlorarsins (S. 1199—1200) (M., A. 320, 334). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 193°.

Nitro-m-Xylylarsinsäure $C_8H_{10}O_5NAs = [(CH_3)_2C_6H_2(NO_2)].AsO(OH)_2$. B. Durch Auflösen von m-Xylylarsinsäure (s. o.) in kalter rauchender Salpetersäure (M., A. 320, 334). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 207°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Aether. Zersetzt sich oberhalb 306° (unter Verpuffen).

Phenyl-Di-m-xylylarsin $C_{22}H_{23}As = [(CH_3)_2C_6H_3]_2As.C_6H_5$ ($CH_3:CH_3:As$ = 1:3:4). B. Aus (46 g) Phenyldichlorarsin (S. 1186) und (77 g) 4-Brom-m-Xylol (Spl. Bd. II, S. 38) in ätherischer Lösung mittels (38 g) Natriums (MICHAELIS, A. 321, 223). — Trikline Krystalle aus Aether + Alkohol. Nädelchen aus heissem Alkohol. Schmelzp.: 99°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Verbindet sich nur sehr schwer mit Schwefel. Liefert beim Erhitzen mit berechneten Mengen Salpetersäure (D: 1,2) im Einschlussrohre auf 110—170° Phenylditolylarsinoxyddicarbonsäure und Triphenylarsinoxydtetracarbonsäure (S. 1201). — $C_{22}H_{23}As.HgCl_2$. Nädelchen (aus Alkohol + Chloroform). Schmelzp.: 224°. — $(C_{22}H_{23}As.HCl)_2PtCl_4$. Nädelchen. Schmilzt bei etwa 300° (unter Zersetzung).

Dichlorid. Schmelzp.: 176°. Sehr leicht zerfliesslich.

Oxychlorid. Schmelzp.: 186°. Ziemlich beständig.

Phenyl-Di-m-xylylarsinperjodid $C_{22}H_{23}J_4As = [(CH_3)_2C_6H_3]_2AsJ_4(C_6H_5)$. Rothvioletto Kryställchen. Schmelzp.: 127° (M., A. 321, 225).

Phenyl-Di-m-xylylarsinhydroxyd $C_{22}H_{25}O_2As = [(CH_3)_2C_6H_3]_2As(OH)_2(C_6H_5)$. Schmelzp.: 112° (M., A. 321, 225). Liefert beim Erhitzen Phenyl-Di-m-xylylarsinoxyd (Schmelzp.: 120°). — Basisches Nitrat $C_{22}H_{24}OAs.NO_3$. Durchsichtige Krystalle. Schmelzp.: 126°.

Nitrophenyl-Bisnitroxylyl-Arsinoxyd $C_{22}H_{20}O_7N_3As = [(CH_3)_2C_6H_2(NO_2)]_2AsO.C_6H_4.NO_2$. B. Aus Phenyldixylylarsin (s. o.) durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure (M., A. 321, 225). — Schwachgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 245°.

Methyl-Phenyl-Di-m-xylylarsoniumhydroxyd $C_{23}H_{27}OAs = [(CH_3)_2C_6H_3]_2(C_6H_5)(CH_3)As.OH$. Krystalle. Schmelzp.: 122° (M., A. 321, 225).

Methyl-Phenyl-Di-m-xylylarsoniumjodid $C_{23}H_{26}JAs = [(CH_3)_2C_6H_3]_2(C_6H_5)(CH_3)As.J$. Weisse Krystalle. Schmelzp.: 184° (M., A. 321, 225).

Tri-m-xylylarsin $C_{24}H_{27}As = [(CH_3)_2C_6H_3]_3As$ ($CH_3:CH_3:As$ = 1:3:4). B. Aus $AsCl_3$ (20 g) und Brom-m-Xylol (61 g) (Spl. Bd. II, S. 38) in ätherischer Lösung mittels Natriums (30 g) (MICHAELIS, A. 321, 220). — Durchsichtige Prismen (aus Alkohol + Petroleumäther). Schmelzp.: 166°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Petroleumäther, schwerer in Alkohol. — $C_{24}H_{27}As.HgCl_2$. Schmelzp.: 257°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol.

Tri-m-xylylarsinhydroxyd $C_{24}H_{29}O_2As = [(CH_3)_2C_6H_3]_3As(OH)_2$. B. Durch Einwirkung von Alkali auf Trixylylarsinbromid (M., A. 321, 221). — Farblose Krystalle.

(aus verdünntem Alkohol). Verliert beim Aufbewahren über H_2SO_4, sowie bei 100° 1 Mol. H_2O unter Bildung von m-Trixylylarsinoxyd.

Tri-m-xylylarsinsulfid $C_{24}H_{27}SAs = [(CH_3)_2C_6H_3]_3AsS$. Prismen. Schmelzp.: 145° (M., *A.* **321**, 221).

Methyl-Tri-m-xylylarsoniumchlorid $C_{25}H_{30}ClAs = [(CH_3)_2C_6H_3]_3As(CH_3)Cl$. — Platindoppelsalz. Rothbraune Krystalle. Schmelzp.: 245° (M., *A.* **321**, 221).

Methyl-Tri-m-xylylarsoniumjodid $C_{25}H_{30}JAs = [(CH_3)_2C_6H_3]_3As(CH_3)J$. Glänzende Krystalle. Schmelzp.: 179°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform (M., *A.* **331**, 221).

m-Toluylsäure-Arsinsäure, m-Toluarsinsäure $C_8H_9O_5As = (HO_2C)(CH_3)C_6H_3.AsO(OH)_2$ (C:C:As = 1:3:4). *B.* Aus m-Xylylarsinsäure (S. 1200) durch Oxydation mit $KMnO_4$ (MICHAELIS, *A.* **320**, 335). — Krystalle (aus Aether + Alkohol). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, über 300°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Verliert beim Erhitzen auf 190° 1 Mol. Wasser unter Anhydridbildung. — $Ag_2.C_8H_7O_5As$.

Bis-m-toluylsäure-Phenylarsinoxyd, Phenylditolylarsinoxyddicarbonsäure $C_{22}H_{19}O_5As = [(HO_2C)(CH_3)C_6H_3]_2As(C_6H_5)O$. *B.* Aus Phenyl-Di-m-xylylarsin (S. 1200) und Salpetersäure (D: 1,21) bei 110—170° (M., *A.* **321**, 226). — Schwach gelb gefärbtes Pulver (aus Alkohol). Schmilzt bei etwa 196°. Sehr wenig löslich in kaltem und heissem Wasser, leicht in Alkohol.

Isophtalsäure-Arsinsäure, m-Phtaloarsinsäure $C_8H_7O_7As = (HO_2C)_2^{1.3}C_6H_3.As^4O(OH)_2$. *B.* Aus m-Xylylarsinsäure (S. 1200) durch Oxydation mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung (MICHAELIS, *A.* **320**, 335). — Farblose Krystalle (aus Aether + Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Triphenylarsinoxydtetracarbonsäure $C_{22}H_{15}O_9As = [(HO_2C)_2C_6H_3]_2As(C_6H_5)O$. *B.* Aus Phenyl-Di-m-xylylarsin (S. 1200) und Salpetersäure (D: 1,2) bei 110—170° (M., *A.* **321**, 226). — Schmelzp.: 213°. Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol und Wasser, schwerer in kaltem Alkohol als die Dicarbonsäure (s. o.).

3) ***Derivate des p-Xylols*** $(CH_3)_2C_6H_4$. **Arseno-p-xylol** $C_{16}H_{18}As_2 = (CH_3)_2C_6H_3.As:As.C_6H_3(CH_3)_2$. Weisses Pulver. Schmelzp.: 208° (MICHAELIS, *A.* **320**, 337).

Jodarseno-p-Xylol $C_{16}H_{18}J_2As_2 = C_8H_9.AsJ.AsJ.C_8H_9$. Schmelzp.: 97° (M., *A.* **320**, 337)

Dinitro-Arseno-p-Xylol $C_{16}H_{16}O_4N_2As_2 = (CH_3)_2(NO_2)C_6H_2.As:As.C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduction der Nitro-p-Xylylarsinsäure (s. u.) mit phosphoriger Säure (M., *A.* **320**, 338). — Gelbes, bei 165° sinterndes Pulver, das, stärker erhitzt, verpufft.

p-Xylyl-Arsendichlorid $C_8H_9Cl_2As = (CH_3)_2^{1.4}C_6H_3.As^2Cl_2$. Weisse Nadeln (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 63°. Siedep.: 285° (M., *A.* **320**, 336).

p-Xylyl-Arsendijodid $C_8H_9J_2As = (CH_3)_2C_6H_3.AsJ_2$. *B.* Beim Auflösen von p-Xylylarsenoxyd (s. u.) in erwärmter Jodwasserstoffsäure (Kp.: 127°) (M., *A.* **320**, 337). — Gelbe krystallinische Masse. Schmelzp.: 45°.

p-Xylylarsenoxyd $C_8H_9OAs = (CH_3)_2C_6H_3.AsO$. Schmelzp.: 165° (M., *A.* **320**, 337).

p-Xylylarsinsulfid $C_8H_9SAs = (CH_3)_2C_6H_3.AsS$. Gelbe Nadeln (aus Aether). Schmelzpunkt: 188° (M., *A.* **320**, 338).

p-Xylylarsindisulfid $C_8H_9S_2As = (CH_3)_2C_6H_3.AsS_2$. Krystalle (aus Benzol). Schmelzpunkt: 95° (M., *A.* **320**, 338).

p-Xylylarsinsäure $C_8H_{11}O_3As = (CH_3)_2C_6H_3.AsO(OH)_2$. *B.* Man übergiesst (20 g) p-Xylylarsendichlorid (s. o.) mit (200 ccm) Wasser, erhitzt und leitet Chlor ein, bis Lösung erfolgt ist (M., *A.* **320**, 338). — Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 223°. Sehr wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser und Alkohol.

p-Xylyloxychlorarsin $C_8H_9OCl_2As = (CH_3)_2C_6H_3.AsOCl_2$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 178° (M., *A.* **320**, 337).

Nitro-p-Xylylarsinsäure $C_8H_{10}O_5NAs = (CH_3)_2(NO_2)C_6H_2.AsO(OH)_2$. *B.* Beim Auflösen von p-Xylylarsinsäure (4 g) (s. o.) in abgekühlter 100%iger Salpetersäure (20 ccm) (M., *A.* **320**, 339). — Weisse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 205°. Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Verpufft bei directem Erhitzen.

Tri-p-xylylarsin $C_{24}H_{27}As = [(CH_3)_2C_6H_3]_3As$. Weisse Prismen (aus Alkohol + Petroleumäther und etwas Benzol). Schmelzp.: 157°. Sehr leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Petroleumäther (MICHAELIS, *A.* **321**, 222). Verbindet sich weder mit Schwefel, noch mit C_2H_5J — $C_{24}H_{27}As.HgCl_2$. Schmelzpunkt: 236°.

Methyl-Tri-p-xylylarsoniumchlorid $C_{25}H_{30}ClAs = [(CH_3)_2C_6H_3]_3As(CH_3)Cl$. — $(C_{25}H_{30}ClAs)_2PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 250° (M., *A.* **321**, 222).

Methyl-p-[illegible]arsoniumjodid [illegible] Weisse [illegible] (M., *A.* 321, [illegible]).

p-[illegible]-Arsinsäure, p-[illegible] [illegible] *B.* Durch [illegible] (M., *A.* 320, [illegible]). — Weisse Krystalle. Schmelzp.: [illegible] [illegible] Wasser, [illegible] in Alkohol und Aether. — [illegible] Weiss, amorph.

2b. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_9H_{12}

1) *Derivate des Cumols* [illegible] p-Cumylarsenchlorid, p-Cumylchlorarsin [illegible] Beim [illegible] nicht erstarrende Flüssigkeit. [illegible] (Michaelis, *A.* 320, [illegible]).

p-Cumylarsinsäure [illegible] Weisse Nadeln. Schmelzp.: [illegible] Leicht löslich in warmem Alkohol und heissem Wasser (M., *A.* 320, [illegible]). [illegible] p-Benzarsinsäure (S. [illegible]).

Tri-p-cumylarsin [illegible] *B.* Durch Einwirkung von [illegible] g metallischem Natrium auf eine Lösung von [illegible] g p-Bromcumol (Hptw. Bd. II, S. [illegible]) und [illegible] g $AsCl_3$ in [illegible] wasserfreiem Aether (Michaelis, *A.* 321, [illegible]). — Farblose Prismen (aus Aether + Alkohol). Schmelzp.: [illegible]. Leicht löslich in Aether, Chloroform und heissem Alkohol. — [illegible] Weisse Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 243°.

Tri-p-cumylarsindichlorid [illegible] $= (C_3H_7.C_6H_4)_3AsCl_2$. Weisse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: [illegible] (M., *A.* 321, 236). — [illegible] Goldgelbe Nadeln (aus heissem HCl-haltigen Alkohol).

Tri-p-cumylarsindibromid [illegible] $= (C_3H_7.C_6H_4)_3AsBr_2$. Nadelförmige Krystalle. Schmelzp.: [illegible] (M., *A.* 321, 236).

Tri-p-cumylarsinoxyd [illegible] $= (C_3H_7.C_6H_4)_3AsO$. Weisse Nadeln (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: [illegible] (M., *A.* 321, 236). — [illegible] $.HNO_3$. Farblose Krystalle (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: [illegible]. Löslich in heissem Wasser und Alkohol.

Trinitrotricumylarsinoxyd [illegible] $= [C_3H_7.C_6H_3(NO_2)]_3AsO$. *B.* Durch Einwirkung eines Gemisches von (4 Thln.) rauchender Salpetersäure und (9 Thln.) conc. Schwefelsäure auf Tricumylarsin (s. o.; M., *A.* 321, 227). — Gelblichweisse Nadeln (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 245° unter Zersetzung.

Tricumylarsinsulfid [illegible] $= (C_3H_7.C_6H_4)_3AsS$. Weisse Nadeln (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 144,5° (M., *A.* 321, 237).

Methyltricumylarsoniumjodid [illegible] $= (C_3H_7.C_6H_4)_3As(CH_3)J$. Weisse Krystalle. Schmelzp.: 1[illegible]° (M., *A.* 321, 237).

Aethyltricumylarsoniumjodid [illegible] $= (C_3H_7.C_6H_4)_3As(C_2H_5)J$. Krystalle. Schmelzp.: 1[illegible]° (M., *A.* 321, 238).

2) *Derivate des Pseudocumols* $(CH_3)_3^{1,2,4}C_6H_3$. **Pseudocumylarsenchlorid, Pseudocumylchlorarsin** $C_9H_{11}Cl_2As = (CH_3)_3^{1,2,4}C_6H_2.AsCl_2$. *B.* Man erhitzt (5 g) Tripseudocumylarsin (S. 1203) mit (20 g) Arsentrichlorid 48 Stunden lang auf 200° und fractionirt unter vermindertem Drucke (30 mm) (Michaelis, *A.* 320, 339). — Weisse Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 32,5°.

Pseudocumylarsinsäure $C_9H_{13}O_3As = (CH_3)_3C_6H_2.AsO(OH)_2$. *B.* Analog derjenigen der p-Xylylverbindung (S. 1201) (M., *A.* 320, 340). — Weisse Nadeln. Schmelzp.: 224°. Leicht löslich in warmem Alkohol und heissem Wasser. — $Ag_2.C_9H_{11}O_3As$.

Phenyldipseudocumylarsin $C_{24}H_{27}As = [(CH_3)_3C_6H_2]_2As.C_6H_5$. *B.* Durch Einwirkung von (30 g) metallischem Natrium auf eine Lösung von (30 g) Phenylchlorarsin (S. 1196) und (53,5 g) 5-Brompseudocumol (Hptw. Bd. II, S. 67, Z. 15 v. o.) in (300 ccm) wasserfreiem Aether (Michaelis, *A.* 321, 229). — Schmelzp.: 138,5°. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol.

$(C_{24}H_{28}ClAs)_2PtCl_4$. Krystallchen. Schmelzp.: 287°. Etwas löslich in heissem Alkohol, leicht in Chloroform. — $C_{24}H_{28}ClAs.AuCl_3$. Fast farblose Krystalldrusen. Schmelzp.: 177°. — $C_{24}H_{27}As.HgCl_2$. Blättchen (aus heissem Eisessig). Schmelzp.: 233°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Eisessig.

Phenyldipseudocumylarsindichlorid $C_{24}H_{27}Cl_2As = (C_6H_5)(C_9H_{11})_2AsCl_2$. Krystallpulver (aus CCl_4 + Aether). Schmelzp.: 217° (M., *A.* 321, 230).

Phenyldipseudocumylarsindijodid $C_{24}H_{27}J_2As = (C_6H_5)(C_9H_{11})_2AsJ_2$. Gelbrothe Krystallchen (aus CCl_4). Schmelzp.: 163,5° (M., *A.* 321, 231).

Phenyldipseudocumylarsinhydroxyd $C_{24}H_{29}O_2As = (C_6H_5)(C_9H_{11})_2As(OH)_2$. Farblose Prismen (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 113–114° (M., *A.* 321, 231). Verliert im Exsiccator über H_2SO_4, rasch bei 100° Wasser und geht in das Oxyd (S. 1203) über.

Phenyldipseudocumylarsinoxyd $C_{24}H_{27}OAs = (C_6H_5)(C_9H_{11})_2AsO$. Schmelzp.: 162,5°. Leicht löslich in Alkohol und Benzin, schwer in Aether (M., *A.* **321**, 231).

Trinitro-Phenyldipseudocumylarsinoxyd $C_{24}H_{24}O_7N_3As = [(CH_3)_3C_6H(NO_2)]_2AsO.C_6H_4.NO_2$. *B.* Durch Einwirkung eines Gemisches von conc. Salpeter- und Schwefel-Säure auf Phenyldipseudocumylarsin (S. 1202) (M., *A.* **321**, 232). — Hellgelbe krystallinische Krusten (aus Alkohol). Schmelzp.: 163°.

Phenyldipseudocumylarsinoxychlorid $C_{24}H_{28}OClAs = (C_6H_5)(C_9H_{11})_2AsCl(OH)$. Durchsichtige Krystalle (aus Chloroform + Aether). Schmelzp.: 173—175° (M., *A.* **321**, 230).

Phenyldipseudocumylarsinoxyjodid $C_{24}H_{28}OJAs = (C_6H_5)(C_9H_{11})_2AsJ(OH)$. *B.* Aus dem Dijodid (S. 1202) in alkoholischer Lösung auf Zusatz von Wasser (M., *A.* **321**, 231). — Hellgelber Niederschlag. Schmelzp.: 153°.

Phenyldipseudocumylarsinsulfid $C_{24}H_{27}SAs = (C_6H_5)(C_9H_{11})_2AsS$. Durchsichtige Kryställchen (aus Aether + Alkohol). Schmelzp.: 135° (M., *A.* **321**, 232).

Methyl-Phenyl-Dipseudocumylarsoniumhydroxyd $C_{25}H_{31}OAs = (C_6H_5)(C_9H_{11})_2As(CH_3).OH$. Farblose Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 151° (bei 147° erweichend) (M., *A.* **321**, 232). Zerfällt bei längerem Erhitzen auf 130° in Methylalkohol und Phenyldipseudocumylarsin (S. 1202). — Chlorid. Krystalle. Schmelzp.: 192°. — Platindoppelchlorid. Schmelzp.: 266,5°. — Jodid $C_{25}H_{30}JAs$. Schmelzp.: 179°.

Aethyl-Phenyl-Dipseudocumylarsoniumjodid $C_{26}H_{32}JAs = (C_6H_5)(C_9H_{11})_2As(C_2H_5)J$. Farblose Krystalle. Schmelzp.: 189° (M., *A.* **321**, 232).

Tripseudocumylarsin $C_{27}H_{33}As = [(CH_3)_3C_6H_2]_3As(CH_3:CH_3:CH_3:As = 1:2:4:5)$. Weisse Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 223°. Fast unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol und Petroleumäther sehr leicht in warmem Benzol (MICHAELIS, *A.* **321**, 227). Verbindet sich weder mit Schwefel, noch mit CH_3J.

Tripseudocumylarsindibromid $C_{27}H_{33}Br_2As = (C_9H_{11})_3AsBr_2$. Gelbes Pulver. Schmelzp.: 224—225°. Unlöslich in Benzol und Aether (M., *A.* **321**, 228).

Tripseudocumylarsinhydroxyd $C_{27}H_{35}O_2As = [(CH_3)_3C_6H_2]_3As(OH)_2$. Nadeln (aus Alkohol + Wasser), die 4 Mol. H_2O enthalten und an der Luft leicht verwittern (M., *A.* **321**, 228). Geht bei 120° in das Tripseudocumylarsinoxyd (s. u.) über.

Tripseudocumylarsinoxyd $C_{27}H_{33}OAs = (C_9H_{11})_3AsO$. Schmelzp.: 227—228° (M., *A.* **321**, 229).

Tripseudocumylarsinoxybromid $C_{27}H_{34}OBrAs = (C_9H_{11})_3AsBr(OH)$. Luftbeständige Krystalle. Schmelzp.: 108° (M., *A.* **321**, 228).

Phenyldixylylarsinoxyddicarbonsäure $C_{24}H_{23}O_5As = [(CH_3)_2C_6H_3.CO_2H]_2AsO.C_6H_5$. *B.* Aus Phenyldipseudocumylarsin (2 g) (S. 1202) durch Erhitzen mit (4,7 g) Salpetersäure (D: 1,2) auf 120—180° (MICHAELIS, *A.* **321**, 233). — Schwach gelbgefärbtes Pulver (aus heissem Alkohol + Wasser). Schmelzp.: 199°. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Aether, Benzol u. s. w.

Phenylditolylarsinoxydtetracarbonsäure $C_{24}H_{19}O_9As = [CH_3.C_6H_2(CO_2H)_2]_2AsO.C_6H_5$. *B.* Aus (2 g) Phenyldipseudocumylarsin (S. 1202) durch Erhitzen mit (8,65 g) Salpetersäure (D: 1,2) (MICHAELIS, *A.* **321**, 233). — Schmelzp.: 213°.

Triphenylarsinoxydhexacarbonsäure $C_{24}H_{15}O_{13}As = [C_6H_3(CO_2H)_3]_2AsO.C_6H_5$ oder **Anhydrid** derselben $C_{48}H_{28}O_{25}As_2$. *B.* Aus (2 g) Phenyldipseudocumylarsin (S. 1202) beim (13-stdg.) Erhitzen mit (16 g) Salpetersäure (D: 1,2) auf 110—150° (MICHAELIS, *A.* **321**, 234). — Weisse Krystalle (aus heissem verdünnten Alkohol). Schmelzpunkt: 275°. — $Ag_{10}.C_{48}H_{18}O_{25}As_2$. Weisses, sehr lichtempfindliches Pulver.

Dekaäthylester des Anhydrids $C_{68}H_{68}O_{25}As_2$ =

$C_6H_5.AsO<\begin{matrix}C_6H_2(CO_2.C_2H_5)_2\\C_6H_2(CO_2.C_2H_5)_2\end{matrix}$
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad CO \backslash$
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad O$
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad CO /$
$C_6H_5.AsO<\begin{matrix}C_6H_2(CO_2.C_2H_5)_2\\C_6H_3(CO_2.C_2H_5)_2\end{matrix}$

B. Beim Sättigen einer Lösung der Triphenylarsinoxydhexacarbonsäure bezw. ihres Anhydrids (s. o.) in absolutem Alkohol mit HCl-Gas (M., *A.* **321**, 235). — Nadeln (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 198°. Löslich in verdünntem Alkali bei längerem Stehen oder beim Erhitzen.

3) ***Derivate des Mesitylens*** $(CH_3)_3^{1,3,5}C_6H_3$. **Trimesitylarsin** $C_{27}H_{33}As = [(CH_3)_3C_6H_2]_3As$. *B.* Durch Einwirkung von (20 g) Natrium auf eine Lösung von (30 g) Brommesitylen (Spl. Bd. II, S. 33) und (9 g) $AsCl_3$ in trockenem Aether bei Wasserbadwärme (MICHAELIS, *A.* **321**, 238). — Prismatische Nadeln (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 170°. Sehr leicht löslich in Aether, Chloroform und Petroleumäther, schwerer in Alkohol und in Eisessig.

Trimesitylarsindibromid $C_{27}H_{33}Br_2As = (C_9H_{11})_3AsBr_2$. Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 237°. Unlöslich in Aether, ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Chloroform (M., *A.* **321**, 239).

Trimesitylarsinoxyd $C_{27}H_{33}OAs = (C_9H_{11})_3AsO$. **Farblose Krystalle** (aus Alkohol). Schmelzp.: 203—204°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether (M., *A.* **321**, 240). Reagirt nicht mit Schwefelwasserstoff.

Trimesitylarsinoxychlorid $C_{27}H_{34}OClAs = (C_9H_{11})_3As(OH)Cl$. **Weisse Prismen**. Schmelzp.: 100° (M., *A.* **321**, 238).

Methyltrimesitylarsoniumchlorid $C_{28}H_{36}ClAs = [(CH_3)_3C_6H_2]_3As(CH_3)Cl$. Flachprismatische Krystallaggregate (aus Alkohol). Schmelzp.: 192°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (M., *A.* **321**, 240). — $(C_{28}H_{36}ClAs)_2PtCl_4$. **Gelbrothe** monokline Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 237°.

Methyltrimesitylarsoniumjodid $C_{28}H_{36}JAs = [(CH_3)_3C_6H_2]_3As(CH_3)J$. Gelbrothe (aus Alkohol) oder weisse (aus Wasser) Prismen. Schmelzp.: 186°. Schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Chloroform (M., *A.* **321**, 240).

2c. Derivate des Tertiärbutylbenzols $(CH_3)_3C.C_6H_5$.

Tertiärbutylphenylarsenchlorid $C_{10}H_{13}Cl_2As = (CH_3)_3C.C_6H_4.AsCl_2$. Farblose, bei starker Abkühlung nicht erstarrende Flüssigkeit. Kp_{20}: 175—180° (MICHAELIS, *A.* **320**, 341).

Tertiärbutylphenylarsenoxyd $C_{10}H_{13}OAs = (CH_3)_3C.C_6H_4.AsO$. Weisses krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 89° (M., *A.* **320**, 341). Geht beim Behandeln mit conc. Salzsäure in Tertiärbutylphenylarsenchlorid (s. o.), mit phosphoriger Säure in Arseno-Tertiärbutylbenzol, Schmelzp.: 198°, über.

Tertiärbutylphenylarsinsäure $C_{10}H_{15}O_3As = (CH_3)_3C.C_6H_4.AsO(OH)_2$. Weisse Nadeln. Schmelzp.: 193°. Schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol. — $Ag_2C_{10}H_{13}O_3As$. Weisses amorphes Pulver (M., *A.* **320**, 342).

Tris-tertiärbutylphenyl-Arsin $C_{30}H_{39}As = [(CH_3)_3C.C_6H_4]_3As$. *B.* Aus berechneten Mengen $AsCl_3$ und Monobrom-Tertiärbutylbenzol (Schmelzp.: 13°; Siedep.: 230°) in Benzollösung mittels Natriums (MICHAELIS, *A.* **321**, 241). — Weisse Krystalle (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 235°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und CCl_4, schwer in Aether und Alkohol. Liefert ziemlich beständige, hochschmelzende Halogenderivate. Verbindet sich nicht mit Schwefel.

Tris-tertiärbutylphenyl-Methylarsoniumhydroxyd $C_{31}H_{43}OAs = [(CH_3)_3C.C_6H_4]_3AsCH_3)OH$. Rhomboëderähnliche, 4 Mol. Krystallwasser enthaltende Krystalle. Schmelzpunkt: 186° (M., *A.* **321**, 242). — Das Jodid zersetzt sich bei 125°.

3. *Naphtylverbindungen (*S. 1693—1694*).

a) **α-Naphtylarsenverbindungen* (*S. 1693—1694*). ***α-Naphtylarsenchlorid** $C_{10}H_7.AsCl_2$ (*S. 1694*). *B.* Aus α-Trinaphtylarsin (s. u.) beim Erhitzen mit 20 Thln. $AsCl_3$ im Rohre (40 Stunden) auf 270° (MICHAELIS, *A.* **320**, 342). — Weisse Krystalle (aus Alkohol oder Petroleumäther). Schmelzp.: 63°.

α-Trinaphtylarsin $C_{30}H_{21}As = (C_{10}H_7)_3As$. *B.* Durch Einwirkung von (20 g) Natrium auf eine Lösung von (51 g) α-Bromnaphtalin (Spl. Bd. II, S. 97) und (15 g) $AsCl_3$ in wasserfreiem Aether, anfangs bei gewöhnlicher, später bei Wasserbadtemperatur (MICHAELIS, *A.* **321**, 242). — Weisse Prismen (aus Benzol + Alkohol) oder rhombische Täfelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 252°. Leicht löslich in CS_2 und heissem Benzol, schwer in Chloroform, sehr wenig in Aether und Alkohol, unlöslich in Petroleumäther. Giebt mit Quecksilberchlorid keine Doppelverbindung und verbindet sich nicht mit Alkylhalogeniden.

α-Trinaphtylarsintetrachlorid $C_{30}H_{21}Cl_4As = (C_{10}H_7)_3AsCl_4$. Weisses Pulver. Schmelzp.: 144° (M., *A.* **321**, 244).

α-Trinaphtylarsintetrabromid $C_{30}H_{21}Br_4As = (C_{10}H_7)_3AsBr_4$. Harte feste Masse. Schmelzp.: 180° (M., *A.* **321**, 244).

α-Trinaphtylarsinhydroxyd $C_{30}H_{23}O_2As = (C_{10}H_7)_3As(OH)_2$. Farblose, 2 Mol. Krystallwasser enthaltende Nadeln (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: über 300° (M., *A.* **321**, 245). Giebt bei längerem Erhitzen auf 110° α-Trinaphtylarsinoxyd (s. u.). Wird durch H_2S zu α-Trinaphtylarsin (s. o.) reducirt.

α-Trinaphtylarsinoxyd $C_{30}H_{21}OAs = (C_{10}H_7)_3AsO$. Weisses Pulver (M., *A.* **321**, 245).

α-Trinaphtylarsinoxybromid $C_{30}H_{22}OBrAs = (C_{10}H_7)_3As(OH)Br$. Hellbraune Krystalle. Schmelzp.: 155° (M., *A.* **321**, 244). Giebt beim Kochen mit Wasser α-Trinaphtylarsinoxyd (s. o.).

b) *β-Naphtylarsenverbindungen.* **β-Arsenonaphtalin** $C_{20}H_{14}As_2 = C_{10}H_7As:AsC_{10}H_7$. Gelbes Pulver oder Nadeln (aus Xylol). Schmelzp.: 234° (MICHAELIS, *A.* **320**, 344).

β-Naphtylarsenchlorid $C_{10}H_7Cl_2As = C_{10}H_7.AsCl_2$. *B.* Durch Einwirkung von $AsCl_3$ (100 g) auf β-Quecksilbernaphtyl (15 g) (Hptw. Bd. IV, S. 1712—1713) unter Erhitzen (M., *A.* **320**, 342). — Nädelchen (aus Petroleumäther). Schmelzp.: 69°. Schwer löslich in Petroleumäther, leichter in Aether, Benzol und Alkohol.

β-Naphtylarsenoxyd $C_{10}H_7OAs = C_{10}H_7.AsO$. Weisses, feinkörniges Pulver. Schmelzp.: 270°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in anderen Lösungsmitteln (M., *A.* **320**, 343).

β-Naphtylarsinsäure $C_{10}H_9O_3As = C_{10}H_7.AsO(OH)_2$. Nädelchen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 155°. Leicht löslich in Alkohol und in heissem, schwer in kaltem Wasser (M., *A.* **320**, 344).

β-Trinaphtylarsin $C_{30}H_{21}As = (C_{10}H_7)_3As$. Farblose Krystalle (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 165°. Leicht löslich in Benzol, CS_2 und Chloroform, schwer in Aether und heissem Eisessig (MICHAELIS, *A.* **321**, 246). — Quecksilberchloriddoppelverbindung. Blättchen (aus heissem Eisessig). Schmelzp.: 247°.

β-Trinaphtylarsinoxyd $C_{30}H_{21}OAs = (C_{10}H_7)_3AsO$. Nädelchen (aus alkoholhaltigem Benzol) (M., *A.* **321**, 247).

β-Trinaphtylarsinsulfid $C_{30}H_{21}SAs = (C_{10}H_7)_3AsS$. Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in Benzol und CS_2 (M., *A.* **321**, 247). Liefert, in Benzol gelöst, beim Erhitzen mit Hg Schwefelquecksilber unter Bildung von β-Trinaphtylarsin (s. o.).

XVI. *Aromatische Antimonverbindungen (*S. 1694—1697*).

1. *Phenylverbindungen (*S. 1694—1696*).

***Triphenylstibin** $C_{18}H_{15}Sb = (C_6H_5)_3Sb$ (*S. 1694—1695*). Liefert durch 8-stdg. Erhitzen mit Arsen auf 350° Triphenylarsin (S. 1189—1190) und Antimon (KRAFFT, NEUMANN, *B.* **34**, 569).

XVIII. *Aromatische Bor- und Siliciumverbindungen (*S. 1699—1703*).

A. *Aromatische Borverbindungen (*S. 1699—1701*).

1. *Phenylverbindungen (*S. 1699—1700*).

Phenylborbromid $C_6H_5.BBr_2$. *B.* Aus Quecksilberdiphenyl (S. 1209) und Borbromid in Benzol bei Wasserbadwärme (MICHAELIS, RICHTER, *A.* **315**, 29). — Farblose, stechend riechende und an der Luft stark rauchende, tafelförmige Krystalle. Schmelzp.: 32—34°. Kp_{20}: 99—101°. Giebt beim Zersetzen mit Wasser Phenylborsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1699).

Diphenylborbromid $C_{12}H_{10}BrB = (C_6H_5)_2BBr$. *B.* Bei der Einwirkung von Borbromid auf Quecksilberdiphenyl (S. 1209) als Nebenproduct, besonders bei Einwirkung äquimolekularer Mengen auf einander (MICHAELIS, RICHTER, *A.* **315**, 30). — Farblose, an der Luft sich schnell röthlich färbende Krystallmasse. Schmelzp.: 24—25°. Kp_5: 150° bis 160°. Giebt mit Wasser Diphenylborsäure (s. u.).

***Diphenylborsäure** $C_{12}H_{11}OB = (C_6H_5)_2B.OH$ (*S. 1700*). Vgl.: M., R., *A.* **315**, 37.

2. *Tolylverbindungen (*S. 1700*).

b) ****p*-Tolylverbindungen** (*S. 1700*). **p-Tolylborbromid** $C_7H_7Br_2B = CH_3.C_6H_4.BBr_2$. Weisse, an der Luft sehr stark rauchende Krystallmasse. Schmelzp.: 44—45°. Kp_{15}: etwa 145°. Liefert beim Zersetzen mit Wasser p-Tolylborsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1700) (MICHAELIS, RICHTER, *A.* **315**, 31).

p-Tolylboroxyd $C_7H_7OB = CH_3.C_6H_4.BO$. *B.* Durch H_2O-Abgabe (im Exsiccator) aus p-Tolylborsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1700) (M., R., *A.* **315**, 31). — Verwitterte Krystalle. Schmelzp.: 257—258°. Geht beim Lösen in heissem Wasser wieder in p-Tolylborsäure über.

p-Ditolylborsäureanhydrid $C_{28}H_{28}OB_2 = [(CH_3.C_6H_4)_2B]_2O$. *B.* Beim Eintragen von Ditolylborbromid — erhalten bei der Einwirkung äquimolekularer Mengen Queck-

silbertolyl (Hptw. Bd. IV, S. 1711) und BBr_3 in Benzol — in Wasser unter [illegible] (MICHAELIS, RICHTER, A. 315, 35). — Weisses Pulver. Schmelzp.: 78°. Leicht löslich in Benzol, Aether und Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser. Schmilzt in heissem Wasser zu einem farblosen, eigenthümlich riechenden Oel.

p-Borbenzoësäure $C_7H_7O_4B = (HO_2C)^1C_6H_4 \cdot B(OH)_2{}^4$. *B.* Durch Oxydation von p-Tolylborsäure (Hptw. Bd. IV, S. 1709) in alkalischer Lösung mittels Permanganat (MICHAELIS, [illegible], A. 315, 33). — Weisse stark lichtbrechende Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 225°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Wasser, Aether und Benzol. Giebt beim Erhitzen kein Anhydrid, zerfällt aber bei raschem Erhitzen in Benzoësäure und Metaborsäure (bezw. B_2O_3 und Wasser). Mit $HgCl_2$ entsteht in heisser wässeriger Lösung Quecksilberchlorid-p-benzoësäure [illegible]. — In den Salzen ist gleichzeitig der Wasserstoff des Carboxyls und ein Wasserstoff des Borsäurerestes ersetzt. — $BaC_7H_5O_4B + H_2O$. Weisser, pulveriger Niederschlag, in kaltem Wasser viel leichter löslich als in heissem Wasser. — $Pb_3(C_7H_4O_4B)_2 = Pb$ [illegible] $C_6H_4 \cdot B(O \cdot Pb \cdot OH)OH$ [illegible]. Weisser pulveriger Niederschlag. — $Ag_2C_7H_5O_4B$. Weisser, beim Trocknen gelb werdender Niederschlag, der sich beim Erhitzen mit Wasser in Silberoxyd, Borsäure und Benzoësäure zersetzt.

2a. Xylylverbindungen.

a) *Derivate des o-Xylols.* **o-Xylylborchlorid** $C_8H_9Cl_2B = (CH_3)_2{}^{1,2}C_6H_3 \cdot BCl_2{}^4$. *B.* Aus o-Quecksilberxylyl (Hptw. Bd. IV, S. 1711) und BCl_3 beim Erhitzen (MICHAELIS, TERVOORT, A. 315, 24). — Farblose Flüssigkeit. Erstarrt beim Abkühlen und schmilzt dann bei etwa 0°. Kp: 212°.

o-Xylylborsäure $C_8H_{11}O_2B = (CH_3)_2{}^{1,2}C_6H_3 \cdot B(OH)_2{}^4$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: [illegible]° (M., TE., A. 315, 25).

o-Xylylboroxyd $C_8H_9OB = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot BO$. Schmelzp.: [illegible]° (M., TE., A. 315, [illegible]).

b) *Derivate des m-Xylols.* **m-Xylylborchlorid** $C_8H_9Cl_2B = (CH_3)_2{}^{1,3}C_6H_3 \cdot BCl_2{}^4$. *B.* Aus m-Quecksilberxylyl (Hptw. Bd. IV, S. 1711) und überschüssigem BCl_3 bei [illegible]° (MICHAELIS, TERVOORT, A. 315, [illegible]). — Farblose, an der Luft sehr stark rauchende, beim Abkühlen nicht erstarrende Flüssigkeit. Kp: [illegible]°.

m-Xylylborbromid $C_8H_9Br_2B = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot BBr_2$. Flüssigkeit. Kp: ungefähr 125°. [illegible]: 1,57 (M., RICHTER, A. 315, 33). Liefert beim Zersetzen mit Wasser Xylylboroxyd (s. u.).

m-Xylylborsäure $C_8H_{11}O_2B = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot B(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen des m-Xylylboroxyds (s. u.) mit Wasser (M., TE., A. 315, [illegible]). — Krystalle (aus Wasser). Geht beim Liegen an der Luft oder im Exsiccator wieder in Xylylboroxyd über. — $AgC_8H_{10}O_2B$. Hellgelber Niederschlag.

Diäthylester $C_{12}H_{19}O_2B = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot B(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Eintragen von m-Xylylborchlorid (s. o.) in absoluten Alkohol (M., TE., A. 315, [illegible]). — Etwas [illegible] riechende Flüssigkeit. Kp: 16[illegible]°. Wird durch Wasser leicht unter Bildung von Xylylborsäure (s. o.) zersetzt.

m-Xylylboroxyd $C_8H_9OB = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot BO$. *B.* Beim vorsichtigen Eintragen von m-Xylylborchlorid (s. o.) in Wasser (M., TE., A. 315, [illegible]). — Weisse Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: [illegible]°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heissem Wasser, Aether, Alkohol und Benzol. Geht beim Erhitzen mit Wasser in Xylylborsäure (s. o.) über.

c) *Derivate des p-Xylols.* **p-Xylylborchlorid** $C_8H_9Cl_2B = (CH_3)_2{}^{1,4}C_6H_3 \cdot BCl_2{}^2$. Flüssigkeit, die an der Luft stark raucht und beim Abkühlen nicht erstarrt. Kp: [illegible]° (MICHAELIS, TERVOORT, A. 315, [illegible]).

p-Xylylborsäure $C_8H_{11}O_2B = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot B(OH)_2$. Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: [illegible]° (M., TE., A. 315, 24).

p-Xylylboroxyd $C_8H_9OB = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot BO$. Schmelzp.: 17[illegible]° (M., TE., A. 315, 2[illegible]).

2b. Pseudocumylverbindungen.

Pseudocumylborbromid $C_9H_{11}Br_2B = (CH_3)_3{}^{1,2,4}C_6H_2 \cdot BBr_2{}^5$. Flüssigkeit. Kp: 170—1[illegible]° unter theilweiser Zersetzung (MICHAELIS, RICHTER, A. 315, [illegible]).

Pseudocumylboroxyd $C_9H_{11}OB = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot BO$. *B.* Aus Pseudocumylborbromid (s. o.) durch Zersetzung mit Wasser (M., R., A. 315, [illegible]). — Weisse Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: [illegible]°. Fast unlöslich in kaltem und heissem Wasser, leicht löslich in Aether, heissem Alkohol und Benzol.

B. *Aromatische Siliciumverbindungen (*S. 1701–1703*).

I. *Phenylverbindungen (*S. 1701–1702*).

Diphenylsiliciumoxyd $C_{12}H_{10}OSi = (C_6H_5)_2SiO$. *B.* Findet sich in dem bei der Darstellung des Triphenylsilicols (s. u.) bleibenden Destillationsrückstande (Kipping, Lloyd, *Soc.* **79**, 455). — Amorphe Masse aus Aether mit Alkohol gefällt. Schmelzp.: 109°. Unlöslich in Essigsäure und Alkohol, leicht löslich in Aether und CS_2.

***Triphenylsiliciumchlorid** $C_{18}H_{15}ClSi = (C_6H_5)_3SiCl$ (*S. 1701, Z. 7 v. u.*). *B.* Als Nebenproduct bei der Darstellung des Siliciumtetraphenyls (vgl. unten) (Kipping., Lloyd, *Soc.* **79**, 454).

***Silicotriphenylcarbinol, Triphenylsilicol** $C_{18}H_{16}OSi = (C_6H_5)_3Si.OH$ (*S. 1702, Z. 1 v. o.*). *Darst.* Aus dem bei der Darstellung des Siliciumtetraphenyls nach Polis (*B.* **18**, 1542) (vgl. Hptw. Bd. IV, S. 1702) gewonnenen ätherischem Filtrat durch Abdampfen und Destillation des Rückstandes bei 10 mm Druck. Die Fraction von 210° bis 260° erhitzt man mit alkoholischer Sodalösung, fällt Siliciumtetraphenyl mit Wasser und krystallisirt Triphenylsilicol aus Aether + Ligroïn (K., L., *Soc.* **79**, 452). — Zersetzt sich mit Chlorsulfonsäure unter Bildung von Diphenylsulfon (Spl. Bd. II, S. 479) und Benzolsulfonsäure.

Bis-triphenylsilicyläther $C_{36}H_{30}OSi_2 = [(C_6H_5)_3Si]_2O$. *B.* Aus Triphenylsilicol (s. o.) in heisser Essigsäure durch Hinzufügen von conc. Salpetersäure (K., L., *Soc.* **79**, 455). — Platten (aus Essigsäure). Schmelzp: 222°. Leicht löslich in Alkohol.

Triphenylsilicylacetat $C_{20}H_{18}O_2Si = (C_6H_5)_3Si.O.CO.CH_3$. *B.* Aus Triphenylsilicol (s. o.) und Acetylchlorid (K., L., *Soc.* **79**, 454). — Prismen aus Ligroïn. Schmelzp.: 91,5°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Ligroïn. An der Luft zersetzt es sich langsam.

***Siliciumtetraphenyl** $C_{24}H_{20}Si = Si(C_6H_5)_4$ (*S. 1702*). Zur *Darst.* vgl.: Kipping, Lloyd, *Soc.* **79**, 451. — Löst sich in Chlorsulfonsäure unter Bildung von Benzolsulfonsäurechlorid und Diphenylsulfon (Spl. Bd. II, S. 479). Gelöst in Acetanhydrid liefert es bei Behandlung mit Schwefelsäureanhydrid Benzolsulfonsäure und lösliche Kieselsäure. Mit HCl-haltiger Essigsäure bei 130—140° behandelt, liefert es Benzol und Triphenylsilicol (s. o.) (K., L., *Soc.* **79**, 452).

S. 1702, Z. 20 v. u. statt: „1443“ lies: „1543“.

3. Tri-benzoylacetonyl-Siliciumhydroxyd $C_{30}H_{28}O_7Si = \left[\begin{matrix}C_6H_5.CO\\CH_3.CO\end{matrix}>CH\right]_3Si.OH$.

B. Das Hydrochlorid des Chlorids entsteht aus Benzoylaceton (Spl. Bd III, S. 207—208) und $SiCl_4$ in Aether (Dilthey, *B.* **36**, 1596). — Hydrochlorid des Chlorids $C_{30}H_{27}O_6SiCl.HCl$. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, unlöslich in Aether und Benzol. Löst sich in Pyridin mit rother Farbe. Wird von Alkalien momentan, von Wasser langsamer zersetzt als das entsprechende Acetylacetonderivat. — $FeCl_3$-Doppelsalz $C_{30}H_{27}O_6SiCl.FeCl_3$. Nadeln (aus Chloroform + Aether) vom Schmelzp.: 173°, bezw. bei 188° schmelzende kurze Prismen. Leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Aether und Benzol. Lösung in Pyridin roth. — $AuCl_3$-Doppelsalz $C_{30}H_{27}O_6SiCl.AuCl_3$. Prismen vom Schmelzp.: 185—187°, bezw. bei 164° schmelzende Blättchen.

4. Tri-dibenzoylmethyl-Siliciumhydroxyd $C_{45}H_{34}O_7Si = [(C_6H_5.CO)_2CH]_3Si.OH$.

B. Das Chlorid entsteht aus Dibenzoylmethan (Spl. Bd. III, S. 224—225) und $SiCl_4$ in Aether (Dilthey, *B.* **36**, 1598). — Chlorid $C_{45}H_{33}O_6SiCl$. Gelbliche Nädelchen bezw. opalisirende Täfelchen (aus Eisessig + Aether). Schmilzt oberhalb 300°. Leicht löslich in Eisessig und Chloroform, sonst unlöslich. Wird von Wasser und Ammoniak erst in der Wärme, von fixen Alkalien schon in der Kälte in Dibenzoylmethan und Kieselsäure zersetzt. Auch aus der Lösung in heissem Pyridin fällt Wasser das Dibenzoylmethan aus. — $FeCl_3$-Doppelsalz $C_{45}H_{33}O_6SiCl.FeCl_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 252—253°. Sehr wenig löslich in Chloroform, sonst meist unlöslich. — $AuCl_3$-Doppelsalz $C_{45}H_{33}O_6SiCl.AuCl_3$ + Chloroform. Goldgelbe Speere. Wird bei 78° chloroformfrei. Schmilzt bei 258—259°. Leicht löslich in Acetonitril, sonst unlöslich.

XIX. *Metallorganische Verbindungen (S. 1703—1716).

A. *Aromatische Magnesiumverbindungen (S. 1703).

Tropft man Arylhalogenide, gemischt mit dem gleichen Volumen wasserfreien Aethers, auf Magnesium, indem man am Beginn gelinde erwärmt oder ein Körnchen Jod zusetzt, so entstehen Magnesiumverbindungen vom Typus R.MgBr — Arylmagnesiumhalogenide (Tissier, Grignard, C. r. 132, 1182). p-Dibrombenzol, p-Chlorbrombenzol, m-Dibrombenzol und 1,4-Dibromnaphtalin vereinigen sich in Gegenwart von Aether und einigen Tropfen Brom mit Magnesium zu Verbindungen vom Typus Br.C_6H_4.MgHal (Bodroux, C. r. 136, 1138). p-Dichlorbenzol reagirt unter den gleichen Bedingungen nicht.

Die Arylmagnesiumhalogenide reagiren mit Säureestern, Säurechloriden, Ketonen u. s. w. Nach Zersetzung des Reactionsproductes mit Wasser erhält man z. B. aus Magnesiumphenylbromid mit Methylbenzoat das Triphenylcarbinol, mit Acetylchlorid das a-Diphenyläthylen, mit Aceton das Dimethylphenylcarbinol (T., G.). Mit den Estern zweibasischer Säuren bilden sich bitertiäre Glykole (Valeur, C. r. 136, 694); als Nebenproducte entstehen hierbei gleichzeitig gewisse Mengen von Biphenylkörpern. Mit Diazoimiden R.N<$\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}$ entstehen Diazoaminoverbindungen R.NH.N:N.R (Dimroth, B. 36, 909).

Leitet man in die ätherische Lösung der Arylmagnesiumhaloide bei gewöhnlicher Temperatur einen trockenen CO_2-freien Sauerstoff- oder Luft-Strom, bis die anfangs auftretende geringe Temperatursteigerung wieder geschwunden ist, so bildet sich eine gewisse Menge R.O.MgBr, welche bei der Zersetzung mit verdünnter Salzsäure das entsprechende Phenol R.OH liefert (B., C. r. 136, 158).

Durch Einleiten von Kohlendioxyd in die ätherische Lösung der Arylmagnesiumhaloide und darauf folgende Behandlung mit Wasser erhält man Carbonsäuren, z. B. $C_6H_5.CO_2H$ aus C_6H_5.MgBr (Houben, Kesselkaul, B. 35, 2522; vgl. Zelinsky, B. 35, 2687). Mit Hülfe von Kohlenoxysulfid gelangt man zu Thiolsäuren (Weigert, B. 36, 1010).

B. *Aromatische Quecksilberverbindungen (S. 1703—1713).

Aromatische Substanzen lassen sich durch Einwirkung von Quecksilberoxydsalzen sehr allgemein „mercuriren". Die „Mercurirung" — d. h. die Vertretung von Wasserstoff des Benzolkerns durch Reste -HgX — erfolgt, unabhängig von der Art des vorhandenen Substituenten, stets in o- oder p-Stellung zu diesem. Zur Ortsbestimmung des HgX-Restes bedient man sich am besten der Halogene, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur einwirken unter Abspaltung dieses Restes und Bildung des analogen Halogenderivats. Die Bindung zwischen Kohlenstoff und Quecksilber ist in den aromatischen Hg-Derivaten im Allgemeinen eine sehr feste, sodass z. B. Hg-substituirte Phenole alkylirt und oxydirt, sowie mit Diazoverbindungen gekuppelt werden können, ohne dass Quecksilber abgespalten wird. Nur wenn die Quecksilbergruppen in p-Stellung zum Phenolhydroxyl steht, wird bei letzterer Reaction — ähnlich wie bei p-Phenolcarbonsäuren — der HgX-Rest verdrängt. Beim Erhitzen mit Salzsäure oder sauren Reductionsmitteln wird das Hg durch H ersetzt. Alkalische Reductionsmittel greifen Diarylquecksilberverbindungen, z. B. $Hg(C_6H_5)_2$, nicht an und zerlegen Monoarylquecksilbersalze unter Abscheidung von Hg und Bildung von Quecksilberdiarylen, z. B. $C_6H_5.HgCl \rightarrow (C_6H_5)_2Hg + Hg$ (Dimroth, C. 1901 I, 449; B. 35, 2032). Die Arylquecksilbersalze bilden mit Schwefelammonium weisse Sulfide (D., C. 1901 I, 449).

Die *Quecksilberverbindungen der aromatischen Amine (S. 1703, Z. 27—13 v. u.) (vgl. Pesci, Z. a. Ch. 15, 208; C. 1897 II, 806) haben nicht die im Hauptwerk angegebenen dimolekularen Formeln:

```
CH3.CO.O.NH2—Hg—NH2.O.CO.CH3
     |               |
    /\              /\
   |  |            |  |
    \/              \/
      \_____Hg_____/
```

u. s. w., sondern die monomolekularen: $H_2N.C_6H_4.HgO.CO.CH_3$ u. s. w. (D., C. 1901 I, 450).

Vor I. Mercurhexanaphtenjodid, Cyclohexylquecksilberjodid $C_6H_{11}.Hg.J$. *B.* Bei der Einwirkung von Jodcyclohexan (Spl. Bd. II, S. 3) auf Natriumamalgam (Kursanow,

Ж. 31, 585; *C*. **1899** II, 477). — Weisse Schuppen (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 142°. Spaltet bei andauerndem Erhitzen HgJ_2 ab.

Vor I. Quecksilberverbindungen aus Terpineol.

Labiles (β-) Quecksilber-trans-Terpinhydroxyd $C_{10}H_{20}O_3Hg$ =

```
CH2———CH2
 | Hg.OH |
CH3.C.CH.CH2.CH.C(CH3)2.OH.
    OH
```

B. Das Jodid (s. u.) entsteht, neben der stabilen α-Verbindung (s. u.) und Quecksilbercineoljodid (s. u.) durch Einwirkung alkalischer Mercurisalzlösungen auf das Terpineol vom Schmelzp.: 35° (Spl. Bd. III, S. 351), Fällen mit KJ und Einleiten von CO_2 in das Filtrat (Sand, Singer, *B.* **35**, 3181). — Jodid $C_{10}H_{19}O_2HgJ$. Schmelzp.: 38°. Wird aus organischen Solventien nur als Oel erhalten. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol, leicht in Kalilauge und KJ-Lösung. Lagert sich in alkalischer Lösung nur langsam, in heissen organischen Solventien dagegen rasch in die stabile β-Form um. Wird von Natriumamalgam zu trans-Terpin (Hptw. Bd. III, S. 520) reducirt.

Stabiles (α-) Quecksilber-trans-Terpinhydroxyd $C_{10}H_{20}O_3Hg$ =

```
CH2————CH2
CH3.C——CH.CH2.CH.C(CH3)2.OH.
    OH  Hg.OH
```

B. Das Jodid (s. u.) entsteht durch Einwirkung alkalischer Mercurisalzlösungen auf das Terpineol vom Schmelzp.: 35° und Fällen mit KJ, neben β-Quecksilber-trans-Terpinjodid (s. o.) und Quecksilbercineoljodid (s. u.) (Sa., Si., *B.* **35**, 3178). Durch Umlagerung des labilen (β-)Quecksilber-trans-Terpinjodids (Sa., Si.). — Jodid $C_{10}H_{19}O_2.HgJ$. Lichtempfindliche Kryställchen aus Benzol. Färbt sich bei 120° roth. Schmilzt bei 144° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in Essigester. Fällt aus der Lösung in wenig Kalilauge nach einiger Zeit wieder aus. Wird von Natriumamalgam + Wasser oder elektrolytischem Wasserstoff glatt zu trans-Terpin (Hptw. Bd. III, S. 520) reducirt. — Alkoholat des Jodids $C_{10}H_{19}O_2.HgJ + C_2H_6O$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 123—125° (unter Rothfärbung). Geht beim Umlösen aus heissem Benzol in das alkoholfreie Jodid über.

Quecksilbercineolhydroxyd $C_{10}H_{18}O_2Hg$ =

```
         CH2————CH2
CH3.C.O.C(CH3)2.CH .
         CH(Hg.OH).CH2
```

B. Das Jodid (s. u.) entsteht, neben α- und β-Quecksilber-trans-Terpinjodid (s. o.), durch Einwirkung von Mercurisalzen auf alkalische Lösungen des Terpineols vom Schmelzp.: 35° und fractionirtes Fällen mit KJ-Lösung (Sand, Singer, *B.* **35**, 3174). — Chlorid $C_{10}H_{17}O.HgCl$. Nadeln. Schmelzp.: 162°. Löslich in Alkalien. Lässt sich mit Natriumamalgam + Wasser, sowie elektrolytisch zu Cineol (Spl. Bd. III, S. 340) reduciren, während mit alkalischer $SnCl_2$-Lösung Quecksilberdicineolyl (s. u.) entsteht. — Jodid $C_{10}H_{17}O.HgJ$. Prismen aus Alkohol. Färbt sich bei 115° gelb. Schmilzt bei 152—154° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Aether und kaltem Alkohol, unlöslich in KJ-Lösung und Alkalien. Wird von Säuren unter Zersetzung gelöst. Bei der Einwirkung ätherischer Jodlösung entstehen Jodcineol (?) und HgJ_2.

Quecksilberdicineolyl $C_{20}H_{34}O_2Hg = (C_{10}H_{17}O)_2Hg$. *B.* Durch Einwirkung alkalischer $SnCl_2$-Lösung auf Quecksilbercineolchlorid (s. o.) (Sa., Si., *B.* **35**, 3176). — Wird von Mineralsäuren leicht in Terpineol, Wasser und Mercurisalz gespalten, während ätherische Oxalsäurelösung das Doppelsalz $Hg(CO_2)_4(Hg.C_{10}H_{17}O)_2 + \frac{1}{2}C_2H_2O_4$ fällt.

1. *Quecksilberphenyl, Quecksilberdiphenyl $C_{12}H_{10}Hg = Hg(C_6H_5)_2$ (*S. 1703—1710*).

B. Durch Einwirkung alkalischer Zinnoxydullösung auf Phenylquecksilberacetat (S. 1210) (Dimroth, *B.* **35**, 2853 Anm.). Aus Bis-phenylquecksilber-Sulfid (S. 1210) durch Erhitzen mit Alkohol (Pesci, *G.* **29** I, 395). Beim Stehen einer Lösung von Bis-phenylquecksilber-Hyposulfit (S. 1210) in wässerigem Natriumhyposulfit (P.). — Schmelzp.: 121—122° (P.). Mol. Verbrennungswärme 1563,8 Cal. bei const. Vol. (Berthelot, *C. r.* **129**, 918). Verhalten gegen Argon unter der Wirkung dunkler elektrischer Entladungen: B., *C. r.* **129**, 379. Liefert beim Erhitzen mit $SbCl_3$ in Xylol auf 130° Diphenyl- und Triphenyl-Stibinchlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1694, 1695), neben Phenylquecksilberchlorid (S. 1210) (Hasenbäumer, *B.* **31**, 2911).

***Quecksilberphenyloxydhydrat** $C_6H_6HgO = C_6H_5.Hg.OH$ (*S. 1704*). Analyse: Bamberger, *B.* **30**, 510.

p-Aminophenylquecksilberthiosulfonsäure $C_6H_7O_3NS_2Hg = NH_2.C_6H_4.Hg.S.SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht durch Erwärmen von fein zerriebenem p-Aminophenylquecksilber-Acetat (s. u.) oder -Chlorid (s. o.) mit einer höchst conc. Natriumthiosulfatlösung und rasches Filtriren von etwas ausgeschiedenem Hg-Sulfid (D., *B.* **35**, 2042). — **Natriumsalz** $Na.C_6H_6O_3NS_2Hg$. Blättchen (aus sehr wenig Wasser). Schmelzp.: 95° (unter Zersetzung). Färbt sich an der Luft braun bis schwarz. Liefert beim Erwärmen mit Wasser p-Quecksilberanilin (s. u.).

***p-Aminophenylquecksilberacetat** $C_8H_9O_2NHg = NH_2.C_6H_4.Hg.O.CO.CH_3$ (*S. 1705, Z. 7 v. u.*). *B.* Neben der leichter löslichen o-Verbindung (S. 1210), durch Einwirkung einer Lösung von 31,8 g Hg-Acetat in 160 ccm Wasser auf 18,6 g Anilin; die o-Verbindung scheidet sich bei fractionirter Krystallisation des Productes aus Wasser nach der p-Verbindung (Prismen) in kugelförmigen Aggregaten ab. Zur Trennung der o- und p-Verbindung lässt man die Hauptmenge der p-Verbindung auskrystallisiren und fügt zur Mutterlauge Kochsalz; es fällt dann ein Gemenge von amorphem (polymerem) p-Chlorid (S. 1210) mit krystallinischem o-Chlorid (S. 1210) aus, von welchen nur das Letztere in warmem Alkohol löslich ist. Ausbeute: 40 g p-Verbindung und 3 g o-Verbindung (D., *C.* **1901** I, 454; *B.* **35**, 2038). Aus Mercuriacetat und p-Quecksilberanilin (s. u.) (Pesci, *G.* **27** I, 573). — Schmelzp.: 166—167°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Chloroform; unlöslich in Aether. Hat basische Eigenschaften. Reagirt schwach alkalisch. In verdünnten Säuren und in Alkalien (unter Bildung des p-Mercuriphenylimins, S. 1210) löslich. Schwefelammon giebt in der Kälte ein voluminöses weisses Pulver, in der Wärme HgS. Bei gelindem Erwärmen mit Natriumthiosulfatlösung entsteht p-Aminophenylquecksilberthiosulfonsäure (s. o.).

p-Methylaminophenylquecksilbersalze *s. Hptw. Bd. IV, S. 1705, Z. 21 v. o., und Spl. Bd. IV, S. 1211 im Artikel „Diquecksilbermethylanilin"*.

p-Dimethylaminophenylquecksilber-Chlorid, -Bromid und -Jodid *s. Hptw. Bd. IV, S. 1705, Z. 23—32 v. o. und Spl. Bd. IV, S. 1210.*

p-Dimethylaminophenylquecksilberacetat $C_{10}H_{13}O_2NHg = (CH_3)_2N.C_6H_4.Hg.O.CO.CH_3$. *B.* Durch Schütteln von Dimethylanilin mit Hg-Acetatlösung (D., *C.* **1901** I, 454; *B.* **35**, 2038, 2044; vgl. Pe., *G.* **23** II, 522). — Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 165°. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Alkohol. Durch Umsetzung mit NaCl entsteht p-Dimethylaminophenylquecksilberchlorid (S. 1210). Beim Kochen mit $Na_2S_2O_3$ entsteht p-Quecksilberdimethylanilin (Hptw. Bd. IV, S. 1706) (Piccinini, *G.* **24** II, 462). — Kalilauge scheidet das Oxydhydrat $(CH_3)_2N.C_6H_4.Hg.OH$ in mikroskopischen Prismen ab, die bei 179° unter Bräunung schmelzen und sich leicht in kochendem, wenig in kaltem Wasser lösen (Pe.).

Jodomercuri-Trimethylphenylammoniumjodid $C_9H_{13}NJ_2Hg = J.Hg.C_6H_4.N(CH_3)_3.J$. *B.* Durch 24-stdg. Einwirkung von CH_3J auf p-Mercuriphenylimin (S. 1210) (D., *B.* **35**, 2044). — Grüngelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp.: 139—140°. Sehr leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Beim Erwärmen mit Schwefelbaryum entsteht p-Quecksilbertrimethylphenylammoniumjodid (S. 1212).

p-Aethylaminophenylquecksilbersalze *s. Hptw. Bd. IV, S. 1705, Z. 33 v. o., und Spl. Bd. IV, S. 1212 im Artikel „p-Quecksilberäthylanilin"*.

p-Diäthylaminophenylquecksilber-Salze und -Oxyd *s. Hptw. Bd. IV, S. 1705, Z. 35—43 v. o. und Spl. Bd. IV, S. 1212 im Artikel „p-Quecksilberdiäthylanilin"*.

Anilinophenylquecksilbersalze *s. S. 1212 im Artikel „p-Diquecksilberdiphenylamin"*.

Methylanilinophenylquecksilberacetat *s. S. 1212 im Artikel „p-Quecksilbermethyldiphenylamin"*.

Benzylaminophenylquecksilbersalze *s. S. 1212 im Artikel „Diquecksilberbenzylanilin"*.

p-Acetaminophenylquecksilbersalze *s. S. 1212.*

***p-Quecksilberanilin** $C_{12}H_{12}N_2Hg = Hg(C_6H_4.NH_2)_2$ (*S. 1706, Z. 1 v. o.*). *B.* {Bei mehrstündigem Digeriren von} p-Mercuriphenylimin (S. 1211) {mit Na_2S und Wasser (Pesci, *G.* **23** II, 533}; vgl. D., *B.* **35**, 2043). Durch Erwärmen von p-Aminophenylquecksilberthiosulfonsaurem Natrium (s. o.) mit Wasser (D., *B.* **35**, 2042).

***p-Quecksilbermethylanilin** $C_{14}H_{16}N_2Hg = Hg(C_6H_4.NH.CH_3)_2$ (*S. 1706, Z. 5 v. o.*). *B.* Aus p-Methylaminophenylquecksilberhydroxyd $HO.Hg.C_6H_4.NH.CH_3$ {und Na_2S (Pesci, *G.* **23** II, 538}; vgl. D., *B.* **35**, 2043).

***Diquecksilbermethylanilin** (*S. 1706, Z. 9—17 v. o.*). *Die in diesem Artikel beschriebenen* Salze *sind wahrscheinlich als* p-Methylaminophenylquecksilbersalze $CH_3.NH.C_6H_4.Hg.Ac$ *zu formuliren.* Vgl.: D., *B.* **35**, 2038.

***p-Quecksilberdimethylanilin** $C_{16}H_{20}N_2Hg = Hg[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (*S. 1706*). *Das* *Acetat $Hg[-C_6H_4.N(CH_3)_2(C_2H_4O_2)]_2Hg$ (*S. 1706, Z. 27—34 v. o.*) *ist als* p-Dimethylaminophenylphenylquecksilberacetat (s. o.) *erkannt, daher hier nebst dem* Oxyd-

hydrat $C_{16}H_{22}N_2Hg_2O_2$ (*S. 1706, Z. 33 v. o.*) *zu streichen.* Vgl.: D., *C.* 1901 I [illegible]
— *Jodmethylat, p-Quecksilbertrimethylphenylammoniumjodid [illegible] $= Hg[C_6H_4.N(CH_3)_3.J]_2$ (*S. 1706, Z. 15 v. u.*). *B.* Durch Erwärmen von [illegible] Trimethylphenylammoniumjodid (S. 1211) mit Schwefelbaryum-Lösung (D., *B.* 35 [illegible]).
S. 1706, Z. 13–12 v. u. streiche den Passus: „*Das Jodmethylat* .... *C.* 23 *II,* [illegible]".

*p-Quecksilberäthylanilin $C_{16}H_{20}N_2Hg = Hg(C_6H_4.NH.C_2H_5)_2$ (*S. 1706*). *Das in diesem Artikel aufgeführte* Acetat (*S. 1706, Z. 7 v. u.*) *ist wahrscheinlich als* p-Äthylaminophenylquecksilberacetat $C_2H_5.NH.C_6H_4.Hg.O.OC.CH_3$ *zu formuliren, ebenso das* Chlorid (*S. 1706, Z. 3 v. u.*) $C_2H_5.NH.C_6H_4.HgCl$ *und das* Oxydhydrat (*S. 1706, Z. 2 v. u.*) $C_2H_5.NH.C_6H_4.Hg.OH$. Vgl.: D., *B.* 35, 2038.

*p-Quecksilberdiäthylanilin $C_{20}H_{28}N_2Hg = Hg[C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$ (*S. 1707*). *Das in diesem Artikel aufgeführte* Acetat (*S. 1707, Z. 5 v. o.*) *ist wahrscheinlich als* p-Diäthylaminophenylquecksilberacetat $(C_2H_5)_2N.C_6H_4.Hg.O.OC.CH_3$ *zu formuliren, ebenso das* Chlorid (*S. 1707, Z. 10 v. o.*) $(C_2H_5)_2N.C_6H_4.HgCl$ *und das* Oxydhydrat (*S. 1707, Z. 11 v. o.*) $(C_2H_5)_2N.C_6H_4.Hg.OH$. Vgl.: D., *B.* 35, 2038.

*Diquecksilberdiphenylamin (*S. 1707, Z. 25–33 v. o.*). *Die in diesem Artikel des Hauptwerkes aufgeführten* Salze *sind wahrscheinlich als* p-Anilinophenylquecksilbersalze $C_6H_5.NH.C_6H_4.Hg.Ac$ *zu formuliren.* Vgl.: D., *B.* 35, 2038.

*p-Quecksilbermethyldiphenylamin (*S. 1707, Z. 25–20 v. u.*). *Das in diesem Artikel erwähnte* Acetat (*S. 1707, Z. 22 v. u.*) *ist wahrscheinlich als* p-Methylanilinophenylquecksilberacetat $(CH_3)(C_6H_5)N.C_6H_4.Hg.O.OC.CH_3$ *zu formuliren.* Vgl.: D., *B.* 35, 2038.

p-Quecksilberbenzylanilin *s. Hptw. Bd. IV, S. 1708.*

p-Quecksilberacetanilid *s. Hptw. Bd. IV, S. 1708.*

*1,4-Phenylendiquecksilberdiacetat $C_{10}H_{10}O_4Hg_2 = C_6H_4(Hg.O.CO.CH_3)_2$ (*S. 1707, Z. 19 v. u.*). *Darst.* Benzol (10 ccm), $Hg(CO_2.CH_3)_2$ (20 g) und [illegible] Essigsäure (30 ccm) werden auf 120–130° erhitzt. Trennung von quecksilberreicheren Verbindungen (Schmelzp.: 240–250°) durch Eisessig (Dimroth, *C.* 1901 I, 45[illegible]). — Schmelzpunkt: 225–230° (bei raschem Erhitzen).

S. 1707, Z. 10 v. u. die Formeln müssen lauten: „$C_{11}H_{12}Hg_2O_4 = C_6H_3(CH_3)(Hg.O.OC.CH_3)_2$".
S. 1707, Z. 4 v. u. die Formeln müssen lauten: „$C_{14}H_{14}Hg_4O_8 = C_6H_2(Hg.O.OC.CH_3)_4$".

*Diquecksilberbenzylanilin (*S. 1708, Z. 1–7 v. o.*). *Die in diesem Artikel des Hauptwerkes aufgeführten* Salze *sind wahrscheinlich als* p-Benzylaminophenylquecksilbersalze $C_6H_5.CH_2.NH.C_6H_4.Hg.Ac$ *zu formuliren.* Vgl.: Dimroth, *B.* 35, [illegible].

*Acetat (*S. 1708, Z. 8 v. o.*) *ist wahrscheinlich als* p-Benzylaminophenylquecksilberacetat $C_6H_5.CH_2.NH.C_6H_4.Hg.O.CO.CH_3$ *zu formuliren.* Vgl.: D., *B.* 35, [illegible].

*p-Quecksilberdiphenylendiacetylquecksilberdiammoniol (*S. 1708, Z. [illegible]–30 v. o.*). *Die in diesem Artikel des Hauptwerkes behandelten Verbindungen sind als* p-Acetaminophenylquecksilberverbindungen $CH_3.CO.NH.C_6H_4.Hg.X$ *zu formuliren. Das* Chlorid (*S. 1708, Z. 28 v. o.*) *erhält daher die Formel* $CH_3.CO.NH.C_6H_4.HgCl + H_2O$, *das* Acetat (*S. 1708, Z. 31 v. o.*) *die Formel* $CH_3.CO.NH.C_6H_4.Hg.O.OC.CH_3$. Vgl.: D., *B.* 35, 2039.

*p-Acetaminophenylquecksilberacetat $C_{10}H_{11}O_3NHg = CH_3.CO.NH.C_6H_4.Hg.O.CO.CH_3$ (*S. 1708, Z. 31 v. o.* [illegible]). *B.* Durch [illegible] von p-Aminophenylquecksilberacetat (S. 1211) mit Essigsäureanhydrid (D., *C.* 1901 I, 454; *B.* 35 [illegible]). — Blättchen. Schmelzp.: 221°.

Acetaminophenyldiquecksilberhydroxyd $C_8H_9O_3NHg_2 = (CH_3.CO.NH)C_6H_3(Hg.OH)_2$. *B.* Ein inniges Gemenge von 2 Mol.-Gew. Quecksilberacetat mit 1 Mol.-Gew. Acetanilid wird auf 114–115° [illegible] Stunde und dann 2 Stunden auf [illegible]° erhitzt; man vermischt dann mit 2 Vol. siedendem Wasser, filtrirt nach 24 Stunden und zersetzt das so entstandene Diacetat durch warme Kalilauge (Pesci, *Z.* 23, [illegible]). — Amorphe weisse Verbindung. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Sulfat [illegible]. Farblose Nadeln. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in verdünnter [illegible]. — Diacetat: [illegible]. Mikroskopische Tetraeder. Schmelzp.: [illegible]°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol.

*Quecksilberderivate der Oxybenzole (*S. 1708–1710*). a) *o-Oxyphenylquecksilberverbindungen (*S. 1708–1709*).

o-Quecksilberphenol, Quecksilber-bis-o-oxyphenyl $C_{12}H_{10}O_2Hg = Hg(C_6H_4.OH)_2$. *B.* [illegible] Natrium [illegible] entstehen [illegible] dann [illegible] Quecksilberphenol und [illegible] Natrium [illegible]

C. **1901** I, 451; *B.* **35**, 2855). — Täfelchen aus Alkohol. Färbt sich beim Erhitzen grau, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Essigester und Aceton, ziemlich leicht in Alkohol, kaum löslich in Wasser, Aether, Benzol und Chloroform, leicht in Alkalien, unlöslich in Soda. Die alkoholische Lösung zersetzt sich bei längerem Kochen.

***o-Oxyphenylquecksilberchlorid** $C_6H_5OClHg = HO.C_6H_4.HgCl$ (*S. 1708, Z. 25 v. u.*). *Darst.*: D., *C.* **1901** I, 451; *B.* **35**, 2853. — Liefert mit Benzoldiazoniumchlorid glatt Benzolazo-o-Oxyphenylquecksilberchlorid (S. 1214) (D., *B.* **35**, 2556, 2862). Verdünnte heisse Salpetersäure liefert Nitrophenol. Schwefelammon fällt aus der alkalischen Lösung in der Kälte ein weisses Sulfid, in der Wärme HgS. Durch Natriumthiosulfat entsteht o-Quecksilberphenol (S. 1212). — Das Natriumsalz wird durch conc. Aetzlauge in glänzenden Blättchen gefällt. — Das Kaliumsalz ist auch in conc. Lauge leicht löslich.

***o-Phenylenquecksilberoxyd** $C_6H_4OHg = C_6H_4<^{O}_{Hg}>$ (*S. 1708*). (Molekulargewicht kryoskopisch bestimmt). *B.* Durch Einleiten von CO_2 in eine alkalische Lösung der o-Oxyphenylquecksilbersalze (s. o.) (D., *B.* **35**, 2854). — Krystalle aus Phenol. Unlöslich in Sodalösung, leicht löslich in Alkalien und Sauerstoffsäuren (D., *C.* **1901** I, 451). — Natriumnitrit färbt die sauren Lösungen blutroth und fällt dann einen dunkelrothbraunen Niederschlag.

***o-Quecksilberanisol** $C_{14}H_{14}O_2Hg = (CH_3.O.C_6H_4)_2Hg$ (*S. 1708, Z. 9 v. u.*). *B.* Neben Quecksilber bei der Einwirkung alkalischer Zinnoxydullösungen auf o-Anisylquecksilberjodid (s. u.) (D., *B.* **35**, 2853).

***o-Quecksilberanisylchlorid, o-Methoxyphenylquecksilberchlorid** $C_7H_7OClHg = CH_3.O.C_6H_4.HgCl$ (*S. 1708*). *B.* Durch Kochen des Natriumsalzes des o-Oxyphenylquecksilberchlorids (s. o.) mit CH_3J und Alkohol (D., *B.* **31**, 2155).

***Jodid** $C_7H_7OJHg = CH_3.O.C_6H_4.HgJ$ (*S. 1709*). *B.* Aus o-Oxyphenylquecksilberchlorid (s. o.) durch Natronlauge und Methyljodid in siedendem Holzgeist (D., *C.* **1901** I, 451). — Nadeln. Schmelzp.: 168°. Wird von alkalischer Zinnoxydullösung geschwärzt unter Bildung von o-Quecksilberanisol (s. o.) und Quecksilber (D., *B.* **35**, 2853).

***Acetat** $C_9H_{10}O_3Hg = CH_3.O.C_6H_4.Hg.O.OC.CH_3$ (*S. 1709*). *B.* Entsteht, neben viel p-Verbindung (s. u.), beim Erwärmen von Mercuriacetat mit 8 Mol.-Gew. Anisol (Spl. Bd. II, S. 354) (D., *B.* **35**, 2867).

***o-Quecksilberphenetol** $C_{16}H_{18}O_2Hg = (C_2H_5.O.C_6H_4)_2Hg$ (*S. 1709, Z. 8 v. o.*). Nadeln. chmelzp.: 85° (D.).

***o-Quecksilberphenetyljodid, o-Aethoxyphenylquecksilberjodid** $C_8H_9OJHg = C_2H_5O.C_6H_4.HgJ$ (*S. 1709, Z. 17 v. o.*). *B.* Aus o-Oxyphenylquecksilberchlorid (s. o.) und C_2H_5J in alkoholisch-alkalischer Lösung, neben o-Quecksilberphenetol (s. o.) (D., *B.* **32**, 764). — Krystalle aus Benzol. Schmelzp.: 111,5°.

b) ***p-Oxyphenylquecksilberverbindungen** (*S. 1709—1710*). **Bis-p-oxyphenylquecksilber-Oxyd** $C_{12}H_{10}O_3Hg_2 = (HO.C_6H_4.Hg)_2O$. *B.* Durch Einleiten von CO_2 in eine alkalische Lösung von p-Oxyphenylquecksilbersalzen (s. u.) (Dimroth, *C.* **1901** I, 452; *B.* **35**, 2854). — Krystallinisches Pulver (aus Phenol + Alkohol). Zersetzt sich langsam bei 180°. Nur in heissem Phenol löslich.

***p-Oxyphenylquecksilberchlorid** $C_6H_5OClHg = HO.C_6H_4.HgCl$ (*S. 1709*). Zur Darstellung vgl: D., *C.* **1901** I, 452; *B.* **35**, 2853. — Na-Nitrit färbt die sauren Lösungen des p-Oxyphenylquecksilberoxyds gelb. Giebt mit Alkalien Salze, die in conc. Laugen schwer löslich sind. Wird von warmer Sodalösung aufgenommen. CO_2 scheidet aus der alkalischen Lösung Bis-p-oxyphenylquecksilber-Oxyd (s. o.) ab. Wird in alkalischer Lösung durch Benzoldiazoniumchlorid hauptsächlich gespalten in HgO und p-Oxyazobenzol (S. 1034), in Spuren entsteht Benzolazo-p-Oxyphenylquecksilberchlorid (S. 1214). — Natriumsalz. Nadeln. — Kaliumsalz. Blätter.

***p-Methoxyphenylquecksilberjodid** $C_7H_7OJHg = CH_3.O.C_6H_4.HgJ$ (*S. 1709, Z. 17 v. u.*). *B.* Durch Kochen von p-Oxyphenylquecksilberchlorid-Natrium (s. o.) mit CH_3J und Alkohol (D., *B.* **31**, 2155).

***Methoxyphenylquecksilberacetat** $C_9H_{10}O_3Hg = CH_3.O.C_6H_4.Hg.O.OC.CH_3$ (*S. 1709, Z. 11 v. u.*). *B.* Neben kleinen Mengen der o-Verbindung (s. o.), durch Erwärmen von Mercuriacetat mit 8 Mol.-Gew. Anisol (D., *B.* **35**, 2867). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 176,5°.

***p-Aethoxyphenylquecksilberchlorid** $C_8H_9OClHg = C_2H_5.O C_6H_4.HgCl$ (*S. 1709, Z. 4 v. u.*). *B.* Beim Kochen von Triphenetylstibin-Quecksilberchlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1696, Z. 11 v. o.) mit Alkohol (Löloff, *B.* **30**, 2842).

***Acetat** $C_{10}H_{11}O_3Hg = C_2H_5.O.C_6H_4.HgO.C_2H_3O$ (*S. 1710, Z. 10 v. o.*). *B.* Aus Phenetol (Spl. Bd. II, S. 354) und Mercuriacetat bei 100° (D., *C.* **1901** I, 453). — Täfelchen (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 162° (D., *B.* **35**, 2867).

***Oxyphenylendiquecksilberdiacetat** $C_{10}H_{10}O_5Hg_2$ = HO·C_6H_3[illegible] (S. 1710, Z. 22 v. u.). Zur Darstellung vgl.: Dimroth, C. **1901** I, 452; B. **35**, [illegible]. — [illegible]artige Krystalle (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 264—265°. Nur in Phenol u. Eisessig leicht löslich. In wässeriger Sodalösung löslich. Natriumnitrit färbt die [illegible] Lösungen des Salzes gelb und fällt dann, unter Entfärbung der Flüssigkeit, einen [illegible] Niederschlag. Liefert in alkalischer Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid hauptsächlich unter Abspaltung von HgO Benzolazo-o-Oxyphenylquecksilberacetat (s. u.) neben [illegible] Benzolazo-Oxyphenylendiquecksilberdihydroxyd (s. u.). — Natriumsalz. [illegible] conc. Natronlauge.

Benzolazo-o-Oxyphenylquecksilberhydroxyd $C_{12}H_{10}O_2N_2Hg$ = [illegible] Hg.OH. B. Das Chlorid (s. u.) entsteht: 1) aus o-Oxyphenylquecksilberchlorid [illegible] und Benzoldiazoniumchlorid in alkalischer oder essigsaurer Lösung. 2) aus Oxyphenylendiquecksilberdichlorid (Hptw. Bd. IV, S. 1710) und Benzoldiazoniumchlorid, neben [illegible] HgO und etwas Benzolazo-Oxyphenylendiquecksilberdichlorid (s. u.) (Dimroth, C. 1901 I, 452; B. 35, [illegible]).

Chlorid $C_{12}H_9ON_2HgCl$. Gallerte aus Benzol. Schmelzp.: 147°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aether und Chloroform. — Verbindung mit Essigsäure $C_{12}H_9ON_2HgCl + C_2H_4O_2$. Gelbbraune Nädelchen aus 50%iger Essigsäure. Schmelzpunkt: 126—128°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in kaltem Benzol, [illegible]löslich in Wasser. Spaltet die Essigsäure erst beim Kochen mit Wasser oder Benzol, sowie beim Erhitzen auf [illegible]° ab. — Hydrat $C_{12}H_9ON_2HgCl$ + 1 [illegible]. Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Wasser). Schmelzp. unscharf: 125°. Wird [illegible] auch unter siedendem Wasser, wasserfrei. Nach dem Trocknen im Vacuum bei Zimmertemperatur hinterbleibt ein rothes, äusserst hygroskopisches Pulver [illegible] HgCl, während die bei höherer Temperatur dargestellte wasserfreie Azoverbindung [illegible] nicht hygroskopisch ist. Durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser bildet sich aus beiden Isomeren das Hydrat [illegible] zurück. — Hydrochlorid $C_{12}H_9ON_2HgCl$ + HCl. B. Durch Zufügen von [illegible] zur alkoholischen Lösung der Essigsäureverbindung des Chlorids (s. o.). Rothes Pulver. Schmelzp.: [illegible]. Wird von heissem Wasser dissociirt. Liefert beim Kochen mit [illegible]säure p-Oxyazobenzolchlorhydrat (S. 1054).

Acetat $C_{12}H_9ON_2.Hg.O.CO.CH_3$. B. Aus Oxyphenylendiquecksilberdiacetat (s. o.) und Benzoldiazoniumchlorid als Hauptproduct (D., C. 1901 I, 452). — Gelbe Prismen aus Essigsäure von 50%. Schmelzp.: 1[illegible]—1[illegible]°. Fällt aus der alkalischen Lösung [illegible].

Benzolazo-p-Oxyphenylquecksilberhydroxyd $C_{12}H_{10}O_2N_2Hg$ = [illegible] (OH).Hg.OH. B. Entsteht neben viel p-Oxyazobenzol (S. 1054) aus Benzoldiazoniumchlorid und p-Oxyphenylquecksilberchlorid (S. 1210) in alkalischer Lösung (D., C. 1901 I, [illegible]; B. 35, [illegible]). — Chlorid $C_{12}H_9ON_2HgCl$. Gelbe, ca. 14[illegible] Essigsäure enthaltende, [illegible] Gebilde (aus starker Essigsäure). Färbt sich bei 100° unter Verlust der Essigsäure roth und schmilzt bei 180—1[illegible]°.

Benzolazo-Oxyphenylendiquecksilberdihydroxyd $C_{12}H_{12}O_3N_2Hg_2$ = [illegible] C_6H_2(OH)(Hg.OH)₂. B. Neben Benzolazo-o-Oxyphenylquecksilberchlorid (s. o.) und HgO durch Kuppelung von Oxyphenylendiquecksilberdichlorid (Hptw. Bd. IV, S. [illegible]) mit Benzoldiazoniumchlorid in alkalischer Lösung (D., C. 1901 I, 453; B. 35, [illegible]). — Chlorid $C_{12}H_8ON_2Hg_2Cl_2$ + $CH_3.CO_2H$. Braunrothes Pulver (aus [illegible] Lösung). Schmilzt unscharf bei 165—170° (unter Zersetzung), verliert bei 110°, sowie beim Kochen mit Wasser Essigsäure.

Resorcinquecksilberhydroxyd $C_6H_6O_3Hg$ = $C_6H_3(OH)_2.Hg.OH$. B. Aus [illegible] Mengen Resorcin und Mercuriacetat in wässeriger Lösung (Dimroth, B. 35, [illegible]). — Chlorid $C_6H_5O_2HgCl$. [illegible] Prismen (aus viel Chloroform) vom Schmelzpunkt: 105°. Das chloroformfreie Product schmilzt bei [illegible]° und färbt sich bei 70° [illegible]. Leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Wasser. Wird von heissem Wasser zersetzt. Die Lösung in Natronlauge färbt sich gelb, dann grün, später braun und scheidet einen schwarzen Niederschlag ab. Auch [illegible] wirkt zersetzend.

Resorcindiquecksilberdihydroxyd $C_6H_6O_4Hg_2$ = $C_6H_2(OH)_2(Hg.OH)_2$. B. Aus Resorcin und Mercuriacetat in wässeriger Lösung (D., B. 35, [illegible]). — Dichlorid $C_6H_4O_2Hg_2Cl_2$. Pulver aus Alkohol. Färbt sich gegen 200° dunkler, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Chloroform, schwer löslich in Alkohol. Wird von Natronlauge leicht zersetzt.

2. *Quecksilbertolyl $C_{14}H_{14}Hg$ = $(CH_3.C_6H_4)_2Hg$ (S. 1710—1711).

a) ***o-Tolylquecksilberverbindungen** (S. 1710). ***o-Tolylquecksilberchlorid** C_7H_7ClHg = $CH_3.C_6H_4.HgCl$ (S. 1710, Z. [illegible] v. u.). Schmelzp.: 146—14[illegible]° (Dimroth, C. 1901 I, 451). Liefert mit Brom in Chloroform o-Bromtoluol (Spl. Bd. II, S. [illegible]).

c) ****p-Tolylquecksilberverbindungen*** (*S. 1711*). ***p-Tolylquecksilberchlorid** $C_7H_7ClHg = CH_3.C_6H_4.HgCl$ (*S. 1711, Z. 6 v. o.*). Blättchen aus Aceton. Schmelzp.: 230° bis 231° (Dimroth, *C.* **1901** I, 451). Giebt mit Brom p-Bromtoluol (Spl. Bd. II, S. 31—33).

***3-Quecksilber-p-Toluidin** (*S. 1711, Z. 13 v. o.*) *ist wahrscheinlich als* Aminotolylquecksilberhydroxyd $HO.Hg^3.C_6H_3(CH_3)^1.NH_2{}^4$ *zu formuliren; entsprechend das* *Acetat (*S. 1711, Z. 19 v. o.*) *als* $CH_3.CO.O.Hg.C_6H_3(CH_3)NH_2$. Vgl. Dimroth, *B.* **35**, 2043.

***3-Quecksilberdimethyl-p-toluidinhydrat** (*S. 1711, Z. 23 v. o.*) *ist wahrscheinlich als* Dimethylaminotolylquecksilberhydroxyd $(CH_3)^1[(CH_3)_2N]^4C_6H_3.Hg^3.OH$ *zu formuliren, entsprechend die Salze.* Vgl. D., *B.* **35**, 2043.

Quecksilberderivate der Kresole. **p-Kresol-m-Quecksilberhydroxyd** $C_7H_8O_2Hg = (CH_3)^1(OH)^4C_6H_3.Hg^3.OH$. *B.* Das Acetat (s. u.) entsteht, neben p-Kresol-Diquecksilberacetat (s. u.) durch Einwirkung von Mercuriacetat auf wässerige p-Kresollösungen (Spl. Bd. II, S. 432) (Dimroth, *C.* **1901** I, 453; *B.* **35**, 2857). Das Mononatriumsalz (s. u.) bildet sich beim Erwärmen des Toluylenquecksilberoxyds (s. u.) mit 12%iger Natronlauge (D.). — Chlorid $C_7H_7OClHg = (CH_3)(OH)C_6H_3.HgCl$. Nadeln aus Benzol. Schmilzt bei 166°. Zersetzt sich bei etwa 176° und erstarrt bei 188°. Liefert mit Benzoldiazoniumchlorid glatt Benzolazo-p-Kresolquecksilberchlorid (s. u.). Jodid $C_7H_7OJHg = (CH_3)(OH)C_6H_3.HgJ$. Wird aus der Lösung des Chlorids (s. o.) in viel heissem Wasser durch KJ in Nädelchen gefällt. Färbt sich bei 145° gelblich, bei 170° roth, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform, kaum löslich in Ligroïn. Wird von Jod in 3-Jod-p-Kresol (Spl. Bd. II, S. 436) übergeführt. — Acetat $C_9H_{10}O_3Hg = (CH_3)(OH)C_6H_3.Hg.O.CO.CH_3$. Blättchen (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 163° (unter Zersetzung).

Natriumsalz $CH_3{}^1.C_6H_3(Hg.OH)^3(ONa)^4$. *B.* Aus dem Anhydrid (s. u.) beim Lösen in Natronlauge (D.). Nadeln. Zersetzt sich am Licht.

Anhydrid, Toluylenquecksilberoxyd $C_7H_6OHg = (CH_3)^1C_6H_3<^{(4)O}_{(3)Hg}>$. *B.* Durch Einleiten von CO_2 in eine alkalische p-Kresolquecksilberchloridlösung (s. o.) oder durch Eintragen einer alkoholischen Lösung dieses Chlorids in eine verdünnte siedende Lösung der berechneten Menge Soda (D., *C.* **1901** I, 453; *B.* **35**, 2858). — Pulver. Löslich in heissem Phenol, sonst unlöslich.

Benzoylverbindung des p-Kresol-m-Quecksilberchlorids $C_{14}H_{11}O_2ClHg = (CH_3)(C_6H_5.CO.O)C_6H_3.HgCl$. Nadeln aus Benzol. Schmelzp.: 241—242° (D., *C.* **1901** I, 453; *B.* **35**, 2859).

Benzolazo-p-Kresolquecksilberhydroxyd $C_{13}H_{12}O_2N_2Hg = (C_6H_5N_2)^5C_6H_2(CH_3)^1(OH)^4(Hg.OH)^3$. *B.* Aus p-Kresolquecksilberchlorid (s. o.) und Benzoldiazoniumchlorid in ätzalkalischer Lösung (D., *C.* **1901** I, 453; *B.* **35**, 2863). — Chlorid $C_{13}H_{11}ON_2.HgCl$. Gelbbraune Nadeln (aus viel Alkohol). Schmelzp.: 249° (unter Zersetzung). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Siedende Salzsäure liefert Benzolazo-p-Kresol (S. 1040). — Acetat $C_{13}H_{11}ON_2.Hg.O.CO.CH_3$. Rothe Nädelchen (aus wenig Eisessig). Färbt sich gegen 262° bräunlich, schmilzt bei 269° unter Zersetzung.

p-Kresol-Diquecksilberacetat $C_{11}H_{12}O_5Hg_2 = (CH_3)^1(OH)^4C_6H_2(HgO.CO.CH_3)_2{}^{3,5}$. *B.* p-Kresol (10,8 g) (Spl. Bd. II, S. 432), in wenig Alkohol gelöst, dann in eine Lösung von HgO 21,6 g) in Eisessig (18 g) und 500 ccm Wasser eingetragen, giebt in der Wärme schnell eine Abscheidung des Kresoldiquecksilberacetats; in der Lösung bleibt Kresolmonoquecksilberacetat (s. o.) (Dimroth, *C.* **1901** I, 453; *B.* **35**, 2856). — Körnige Krystalle mit $1H_2O$, die sich gegen 200° zersetzen.

Quecksilberderivate der Benzoësäure und der Salicylsäure *s. S. 1216–1218.*

3. *Quecksilberderivate der Kohlenwasserstoffe C_8H_{10} (*S. 1711*).

d) ***Derivat des Aethylbenzols*** $C_6H_5.CH_2.CH_3$. **Phenacylquecksilberhydroxyd** $C_8H_8O_2Hg = C_6H_5.CO.CH_2.Hg.OH$. *B.* Das (leicht zersetzliche) Acetat entsteht, neben viel Quecksilber, durch rasches Erhitzen von Mercuriacetat mit 3 Thln. Acetophenon auf 150° (Dimroth, *B.* **35**, 2870). — Chlorid $C_8H_7O.HgCl$. Nadeln aus Ligroïn. Schmelzpunkt: 145–146°. Wird von Schwefelammonium oder verdünnter Salzsäure unter Bildung von Acetophenon zersetzt. Mit Brom-Bromkalium-Lösung entsteht Phenacylbromid (Spl. Bd. III, S. 92).

4. *Quecksilberderivate der Kohlenwasserstoffe C_9H_{12} (*S. 1711–1712*).

l) ****Derivate des Propylbenzols*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_3$ (*S. 1711, Z. 3–1 v. u.*). **Methylen-**

dioxyphenyl-Oxypropylquecksilberacetat $C_{12}H_{14}O_5Hg$ = $CH_2\!<\!^{O\cdot}_{O}$ (Hg O.OC.CH_3).CH_2.OH oder $CH_2\!<\!^{O\cdot}_{O}\!>\!C_6H_3$·$CH_2$.CH(OH).$CH_2$.Hg.O.OC.
Safrol (Spl. Bd. II, S. 588) und Mercuriacetat bei viermonatlanger Einwirk
Paolini, Luzzi, *R. A. L.* [5] 11 II, 69). — Weisse Krystalle. Löslich in Alk
in Wasser und Aether. Bei der Einwirkung von Säuren wird Safrol zurü
Eine isomere oder polymere Verbindung entsteht aus Safrol und
bei 8–10tägiger Einwirkung (B., P., L.). — Gelblicher Syrup. Löslich in A
löslich in Wasser, unlöslich in Aether. Liefert bei der Einwirkung von Säuren

5. *Quecksilberderivate des Cymols $(CH_3)^1C_6H_4[CH(CH_3)_2]^4$ (*S. 1712*).

Thymolquecksilberhydroxyd $C_{10}H_{14}O_2Hg$ = $C_6H_2(CH_3)^1(C_3H_7)^4(OH)$
Das Acetat entsteht, neben etwas Thymoldiquecksilberdiacetat (s. u.), durch 1
von 5 g Thymol (Spl. Bd. II, S. 463) mit 10,6 g Mercuriacetat in eisessighalt
(Dimroth, *B.* **35**, 2864). — Chlorid $C_{10}H_{13}O.HgCl$. Nadeln (aus 40%ig
Schmelzp.: 139,5°. Leicht löslich in verdünnter Natronlauge, aus concentr
scheiden sich Nadeln des Natriumsalzes ab.

Thymoldiquecksilberdihydroxyd $C_{10}H_{14}O_3Hg_2$ = $C_6H(CH_3)^1(C_3H_7)^4($
— Diacetat $C_{10}H_{12}O(Hg.O\,CO.CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 1 Mol.-Gew
2 Mol.-Gew. Mercuriacetat in eisessighaltigem Alkohol (D., *B.* **35**, 2865).
Essigester + Eisessig). Schmelzp.: 215–216° (unter Zersetzung).

7. *Quecksilberderivate des Naphtalins (*S. 1712–1713*).

a) **α-Naphtylquecksilberverbindungen* (*S. 1712*). ***α-Naphty**
chlorid $C_{10}H_7.HgCl$ (*S. 1712, Z. 22 v. u.*). *B.* Das aus Naphtalin und Hg-A
erhaltene Product wird mit Kochsalz vermischt, mit Wasserdampf behande
mit Aether extrahirt und in 20 Thln. siedendem Amylalkohol gelöst. Be
Erkalten der Lösung fallen um etwa 80° die Hg-reicheren Verbindungen
aus. Die Abscheidungen aus dem Filtrat werden mit kaltem Chloroform
aus Benzol umkrystallisirt (Dimroth, *C.* **1901** I, 454; *B.* **35**, 2036). —
Benzol). Schmelzp.: 187–188°.

***Acetat** $C_{12}H_{10}O_2Hg$ = $C_{10}H_7.Hg.O.C_2H_3O$ (*S. 1712*). *B.* Aus Naphtali
acetat beim Verschmelzen, neben anderen Verbindungen (D., *C.* **1901** I, 454;

8a. Quecksilberderivate des Diphenylmethans $C_6H_5.CH_2.C_6H_5$.

Benzophenon-o-Quecksilberhydroxyd $C_{13}H_{10}O_2Hg$ = $C_6H_5.CO.C_6H$
Das Acetat entsteht, neben etwas Benzophenondiquecksilberdiacetat (vgl.
Erwärmen von Benzophenon (3 Mol.-Gew.) mit Mercuriacetat (1 Mol.-Ge
(Dimroth, *B.* **35**, 2868). — Chlorid $C_{13}H_9O.HgCl$. Blättchen aus Alkohol
167–168°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Essigester, schw
Wird von H_2S nur langsam zersetzt, von siedender Salzsäure in Benzophen
gespalten. — Bromid $C_{13}H_9O.HgBr$. Schmelzp.: 176°. In Aether und Alk
löslich als das Chlorid. Liefert mit Brom o-Brombenzophenon (Spl. Bd. III

Benzophenondiquecksilberdihydroxyd $C_{13}H_{10}O_3Hg_2$ = $CO(C_6H_4.$
Das Diacetat entsteht, neben viel Benzophenon-o-Quecksilberacetat (vgl. ob
wärmen von Mercuriacetat mit überschüssigem Benzophenon auf 155° (D.,
— Dichlorid $C_{13}H_8O(HgCl)_2$. Gelbliches Pulver aus Alkohol.

S. 1713, Z. 20 v. u. statt: „Bd. II" lies: „Bd. III".

Quecksilberderivate der aromatischen Carbonsäuren

Quecksilberderivate der Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$.

o-Mercuriodibenzoësäure $C_{14}H_{10}O_4Hg$ = $Hg(C_6H_4.CO_2H)_2$. *B.* Da
entsteht durch längeres Kochen der wässerigen Lösung von o-sulfomercuri
Natrium (S. 1218) unter Rückfluss (Pesci, *R. A. L.* [5] 10 I, 413). — Nadeln (
Alkohol). Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erwärmen, ohne zu sc
Lösungen der Alkalimercuriobenzoate geben mit Silber-, Blei- und Alun
sowie mit $CuSO_4$ amorphe Niederschläge.

Salze: P., *G.* **32** II, 298. — Natriumsalz. Schwer krystallinisch zu erhalten. Rhomboëder. — $Hg(C_6H_4.CO_2K)_2$. Aus dem o-sulfomercuriobenzoësaurem Kalium (S. 1218) durch Zersetzung mit siedendem Wasser. Mikroskopische Nadeln (aus siedendem Alkohol). Löslich in Wasser. — $Hg(C_6H_4.CO_2)_2.Ca$. *B.* Aus dem Natriumsalz beim vorsichtigen Eintragen in eine $CaCl_2$-Lösung, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Weisse Krystalle. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

o-Oxymercuriobenzoësäure $C_7H_6O_3Hg = C_6H_4<^{Hg.OH}_{CO_2H}$. Zur Constitution vgl.: P., *R. A. L.* [5] **10** I, 362. Isolirt in Form ihres Anhydrids $\overbrace{Hg.C_6H_4.CO}^{O}$ (s. u.) und drei Reihen von Salzen, die sämmtlich sehr leicht dissociiren (P., *R. A. L.* [5] **9** I, 258). Diese Salze entsprechen den Typen: a) $HO.Hg.C_6H_4.CO_2Me$; b) $Halg.Hg.C_6H_4.CO_2H$; c) $Hal.Hg.C_6H_4.CO_2Me$; die Salze vom Typus b) und c) siehe unten bei Chlormercuriobenzoësäure u. s. w. — Ammoniumsalz $HO.Hg.C_6H_4.CO_2.NH_4$. Nadeln. Löslich in kaltem Wasser, die an der Luft langsam Ammoniak verlieren und durch Säuren unter Rückbildung des Anhydrids zersetzt werden. — $(HO.Hg.C_6H_4.CO_2)_2Ba$. *B.* Beim Auflösen des Anhydrids in Barytwasser. Stark kaustische Nadeln, die an der Luft gierig CO_2 anziehen. — Isoamylaminsalz $HO.Hg.C_6H_4.CO_2.NH_3.C_5H_{11}$. *B.* Zu einer Lösung von Isoamylamincarbonat fügt man bis zur Sättigung Oxymercuriobenzoësäureanhydrid (P., *R. A. L.* [5] **9** I, 259). Farblose Krystalle. — Benzylaminsalz $HO.Hg.C_6H_4.CO_2.NH_3.CH_2.C_6H_5$. Farblose Krystalle (P., *R. A. L.* [5] **9** I, 259).

o-Chlormercuriobenzoësäure $C_7H_5O_2ClHg = Cl.Hg.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch Fällen der wässerigen Lösung ihrer Alkalisalze (s. u.) mit Essigsäure (P., *R. A. L.* [5] **9** I, 259). — Farbloses krystallinisches Pulver. Löslich in siedendem Wasser und Alkohol. — Salze: P., *G.* **32** II, 284. $Cl.Hg.C_6H_4.CO_2.NH_4 + 2NH_4Cl$. Durch Einwirkung einer conc. NH_4Cl-Lösung auf das o-Oxymercuriobenzoësäureanhydrid (s. u.). Nadeln. — $Cl.Hg.C_6H_4.CO_2.Na + 2^1/_2H_2O$. *B.* Man fügt Oxymercuriobenzoësäureanhydrid bis zur Sättigung unter Erhitzen zu einer kalten, gesättigten, wässerigen NaCl-Lösung. Farblose Krystalle, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren. — $Cl.Hg.C_6H_4.CO_2K + 1^1/_2H_2O$. Nadeln, bei Einwirkung von warmem Wasser sowie von siedendem Alkohol sich zersetzend. — $(Cl.Hg.C_6H_4.CO_2)_2Ba + 3H_2O$. *B.* Aus einer auf etwa 80° erhitzten 30%igen $BaCl_2$-Lösung durch Sättigen mit o-Oxymercuriobenzoësäureanhydrid. Verliert über H_2SO_4 1 Mol., bei 300° 3 Mol. H_2O. — Anilinsalz $Cl.Hg.C_6H_4.CO_2.NH_3.C_6H_5$. *B.* Man fügt zu der in siedendem Alkohol suspendirten Chlormercuriobenzoësäure Anilin bis zur völligen Lösung (P., *R. A. L.* [5] **9** I, 260). Farblose Nadeln.

o-Brommercuriobenzoësäure $C_7H_5O_2BrHg = Br.Hg.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Durch Zersetzen einer Lösung von Oxymercuriobenzoësäureanhydrid (s. u.) in Bromkalium mittels verdünnter Essigsäure (P., *R. A. L.* [5] **9** I, 260). — Nadeln (aus siedendem Alkohol). — $Br.Hg.C_6H_4.CO_2.Na + 4H_2O$. *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von 30 g NaBr in 60 ccm Wasser mit 3 g Oxymercuriobenzoësäureanhydrid. Farblose Krystalle, die ihr Krystallwasser schon über H_2SO_4 verlieren. — $Br.Hg.C_6H_4.CO_2K$. Krystallinische Masse. — $(Br.Hg.C_6H_4.CO_2)_2Ba + 3H_2O$. Nadeln, die ihr Krystallwasser bei 100° verlieren.

o-Jodmercuriobenzoësäure $C_7H_5O_2JHg = J.Hg.C_6H_4.CO_2H$. Weisser pulveriger Niederschlag, der sich leicht zersetzt und verändert (P., *R. A. L.* [5] **9** I, 261). — $J.Hg.C_6H_4.CO_2.Na$. *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von 1,5 g NaJ in 20 ccm Wasser mit 3,2 g Oxymercuriobenzoësäureanhydrid (s. u.) auf 40—50°. Farblose Nadeln. — $J.Hg.C_6H_4.CO_2.K$. Glänzende Krystalle. Löslich in kaltem Wasser. — $(J.Hg.C_6H_4.CO_2)_2Ba$. Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser.

o-Oxymercuriobenzoësäureanhydrid $C_7H_4O_2Hg = C_6H_4<^{Hg}_{CO}>O$. Zur Constitution vgl.: P., *R. A. L.* [5] **10** I, 362. *B.* Beim Zusammenschmelzen von 32 g Quecksilberacetat mit 20 g Benzoësäure. Man reinigt die Schmelze durch Ueberführung in das Ammoniumsalz, aus dem man das Anhydrid a) als weisses amorphes Pulver durch Zersetzung mittels Essigsäure und b) als krystallinische Masse, durch Verwandlung in das Natriumsalz und Zersetzung der letzteren mittels CO_2 erhält (P., *R. A. L.* [5] **9** I, 257; *G.* **32** II, 279). Beim Kochen einer Lösung von 42 g Natriumphtalat in 200 ccm Wasser mit einer Lösung von 64 g Quecksilberacetat in 250 ccm Wasser unter Zusatz von wenig Essigsäure (unter CO_2-Entwickelung) (P., *R. A. L.* [5] **10** I, 363). Neben Benzoësäure, durch Erhitzen von wasserfreiem Mercuribenzoat auf 170° (Dimroth, *C.* **1901** I, 454; *B.* **35**, 2871). — Sehr wenig lösliches amorphes Pulver. Wird von Säuren oder Alkalien zu

[illegible]

Inhaltsverzeichniss der fünfundsechzigsten Lieferung,

entsprechend Bd. IV, S. 1604—1715 des Hauptwerkes.

☛ Berücksichtigung der Litteratur für den IV. Ergänzungsband
Schlusstermin für die vollständige Berücksichtigung der Litteratur: **1. Juli 190**
Eine weitere Berücksichtigung der Litteratur während des Druckes fand nicht stat

Druck von [illegible] in Leipzig